

PERIODICAL ROOM
GENERAL LIBRARY
UNIV. OF MICH.

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 80 HEFT 2
DER GANZEN REIHE 385. BANDES 2. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1926 erscheinen die Bände 79, 80 und 81 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Redaktionsschluß am 27. Mai 1926.

Inhalt.

	Seite
1. Erich Kretschmann. Theorie der Dauerströme in Supraleitern	109
2. Alfons Bühl. Über die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche von Quecksilber	137
3. Otto Blüh. Berichtigung zu meiner letzten Notiz	181
4. H. Zahn. Ein neues Meßprinzip zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstante gut leitender Substanzen	182
5. H. Hellmann und H. Zahn. Die Dielektrizitätskonstanten gut leitender Elektrolytlösungen	191
6. Ernst Schneider. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff	215

Die Redaktion der Annalen wird von den unseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Kolberger Straße 16.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahresszahl aufzuführen.

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 80

1. Theorie der Dauerströme in Supraleitern; von Erich Kretschmann

Kamerlingh Onnes¹⁾ hat in letzter Zeit folgende merkwürdige Beobachtung mitgeteilt: In einer supraleitenden bleiernen Hohlkugel (Durchmesser 3 cm) wurde bei 4,2° durch Entfernen eines äußeren Magnetfeldes ein in coaxialen Kreisen umlaufender Dauerstrom (von ~ 100 A)²⁾, induziert. Ein schräg zu seiner wagerechten Achse stehendes, ebenfalls wagerechtes, magnetisches Feld, ~ 100 Gauss, übte auf die Kugel ein bequemes meßbares Drehmoment um ihre Aufhängerichtung aus. Dieses Drehmoment blieb nun stundenlang, bis auf höchstens $\frac{1}{50000}$ die Stunde, das gleiche. Die magnetischen Kräfte konnten folglich trotz ihrer Größe keine merkliche Verschiebung der Stromlinien auf der Kugel bewirken.

Kamerlingh Onnes zog daraus den unvermeidbar erscheinenden und durch eine theoretische Untersuchung von H. A. Lorentz³⁾ noch gestützten Schluß, daß die Leitungselektronen von Atom zu Atom in festen Bahnen weitergegeben würden, aus denen sie durch die angewandten magnetischen Kräfte nicht hinausgedrängt werden könnten.⁴⁾ Diese Vorstellung

1) H. Kamerlingh Onnes: Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden, Supplement 50 zu Nr. 157—168. Weiterhin werden die Communications einfach als „Comm. Nr. . . .“ angeführt. — Eine genauere Beschreibung des Versuchs findet sich bei W. Tuyn, Weerstandsmetingen in vloeibaar Helium Diss. Leiden 1924, S. 122 ff. § 48. Vgl. im Folg. § 8.

2) Nach Zahlangaben von W. Tuyn, a. a. O. S. 121 von mir abgeschätzt.

3) H. A. Lorentz, ebenfalls in Supplem. 50 zu Comm. Nr. 157—168. S. 37—40, findet, daß bei freier Beweglichkeit der Leitungselektronen ihre Zahl größer als das $14 H/a\delta$ fache der Atomzahl sein müßte, wo H das Magnetfeld in Gauss, a der Halbmesser und $\delta = 0,04$ cm die Dicke der Hohlkugel sind.

4) Wenigstens solange das magnetische Feld nicht den Schwellwert (600 Gauss im betrachteten Falle) überschreitet, bei dem die Supraleitfähigkeit aufhört.

entspricht im wesentlichen den Ansichten über Elektrizitätsleitung in Metallen, die von Stark, Lindemann und eingehender von J. J. Thomson, sowie neuerdings von Højendahl ausgesprochen worden sind.¹⁾

Der fast handgreiflichen Widerlegung, die jede mit freibeweglichen Elektronen arbeitende Theorie in dem beschriebenen Versuche zu finden scheint, stehen aber ebenso handgreifliche Bedenken gegenüber, die sich gegen die Annahme einer Bewegung der Leitungselektronen in festen Strombahnen erheben, sobald man diese Vorstellung nur ein wenig im einzelnen auszubauen versucht.

Zunächst die Stärke der einzelnen Stromfäden: Erfolgt die Bewegung der Elektronen eines solchen Fadens, wie es das Rutherford-Bohrsche Atommodell verlangt und Kamerlingh Onnes auch annimmt²⁾ auf aneinanderstoßenden Teilen von Quantenbahnen einer einfachen oder doppelten Atomreihe³⁾ in der Weise, daß alle Teilbahnen gleichzeitig von je einem Elektron durchlaufen werden, so kann der Abstand, a , zweier aufeinanderfolgenden Elektronen nicht größer als etwa der anderthalbfache Atomabstand sein, $a \sim 5 \cdot 10^{-8}$ cm, während ihre Geschwindigkeit v ungefähr gleich der für eine Quantenbahn der äußersten Schale des Atoms gegebenen, also mindestens gleich 10^8 cm/sec zu setzen ist.⁴⁾ Daraus ergibt sich als unteilbare Stromstärke des einzelnen Fadens: 0,3 mA. Über Beobachtungen an Strömen von wenigen Milliampere in Supraleitern ist von Kamerlingh Onnes und Mitarbeitern mehrfach berichtet worden⁵⁾, ohne daß meines Wissens das Auftreten unteilbarer Stromeinheiten je erwähnt wäre.

1) J. Stark, *Jahrb. Rad. El.* 9. S. 269. 1917 und 17. S. 161. 1921; F. A. Lindemann, *Phil. Mag.* 29. S. 127. 1915; J. J. Thomson, *Phil. Mag.* 30. S. 192. 1915; K. Højendahl, *Phil. Mag.* 48. S. 349. 1924.

2) H. Kamerlingh Onnes, a. a. O. § 7c.

3) Nach Højendahl a. a. O. setzt sich die Bahn aus einer Reihe von Schleifen (Tauchbahnen) zusammen, welche die gegeneinander versetzten Atome zweier paralleler Reihen in abwechselndem Sinne umschlingen.

4) Das ist die Geschwindigkeit auf einer mit dem Halbmesser $2,5 \cdot 10^{-8}$ cm um die (effektive) Kernladung e beschriebenen Kreisbahn. Auf Hrn. Højendahls Tauchbahnen kämen wohl noch größere Geschwindigkeiten heraus.

5) Vgl. z. B. die zahlreichen Angaben dieser Art bei W. Tuyn, a. a. O.

Jedenfalls müßte eine solche Erscheinung noch bei viel kleineren Geschwindigkeiten v leicht nachweisbar sein und würde gegebenenfalls den besten Beweis für das Vorhandensein der Stromfäden liefern.

Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Wirkungen magnetischer und elektrischer Kräfte auf ein bewegtes Elektron dem Relativitätspostulate widerspricht, dem zufolge die beiden Teile des Kraftausdrucks

$$e(\mathcal{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathcal{H}])$$

vollständig gleichberechtigt sind, da sie bei Geschwindigkeitsänderung des Bezugssystems in einander übergehen.

Abgesehen hiervon besteht eine große Härte in der Annahme, daß die Kraft des magnetischen Feldes trotz ihrer Größe, die bei 100 Gauss, $v = 10^8$ cm/sec und $v \perp \mathcal{H}$ der eines elektrischen Feldes von 100 ~ cm gleichkommt, ganz ohne Wirkung auf die Strombahnen bleiben soll, während diese von hiergegen ganz verschwindend kleinen elektrischen Kräften zerstört und in jeder beliebigen Richtung neu gebildet werden können.¹⁾

Wenden wir uns daher, den eingangs beschriebenen Versuch zunächst außer acht lassend, wieder der Vorstellung „frei“ oder besser ungeordnet bewegter Leitungselektronen zu, so finden wir den wohl schwersten Einwand gegen ihre Gültigkeit bei tiefen Temperaturen, wie bekannt, in dem Verschwinden der spezifischen Wärme mit $T \rightarrow 0$, die bei Metallen genau wie bei Nichtleitern keinen Beitrag der kinetischen Energie von Leitungselektronen erkennen läßt.²⁾

Dieser Tatsache ist unbedingt Rechnung zu tragen. Das kann aber meines Erachtens nicht dadurch geschehen, daß man den freien Elektronen bei tiefen Temperaturen einen

1) Vgl. dazu in Comm. Nr. 141, § 9, Fig. 2 den supraleitenden Stromschlüssel aus Blei. Übrigens muß der Bildung der Strombahnen in jedem nicht ganz geradlinig zwischen seinen Elektroden ausgespannten Leiter eine unter Umständen recht verwickelte Verschiebung und Anhäufung freier Ladungen vorangehen, durch die das elektrische Feld erst überall die Richtung der Leiterachse erhält.

2) S. z. B. W. Meißner, Jahrb. Rad. El. 17. S. 263. 1921 und R. Seeliger, Enz. d. Math. Wiss. V. 2 S. 777 ff.

ändern als den klassischen Wert $\frac{3}{2} kT$ ihrer mittleren kinetischen Energie zuschreibt. Denn wie früher¹⁾ gezeigt, ist die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der freien Elektronen mit dem obigen Mittelwerte der kinetischen Energie die einzige, die für beliebige Stoffe das richtige, aus dem Planckschen Strahlungsgesetz folgende Verhältnis der Ausstrahlung zur Absorption im Grenzfall unendlich langer Wellen ergibt. Eine Abweichung von dem Energiewerte $\frac{3}{2} kT$, etwa auf Grund der — zweifelhaften — Anwendung einer Theorie der Gasentartung auf die freien Elektronen, widerspräche somit dem Planckschen Strahlungsgesetze.

Es bleiben demnach nur noch die Möglichkeiten, daß entweder die Zahl der freien Elektronen, wenigstens bei tiefen Temperaturen, sehr klein gegen die der Atome ist, oder daß die Zunahme ihrer kinetischen Energie bei Erwärmung durch Abnahme der potentiellen Energie des Körpers gerade ausgeglichen wird. Das erste ist, abgesehen von allen sachlichen Bedenken, nur ein Verlegenheitsausweg, der erst in letzter Linie in Betracht kommt. Dagegen ist der Ausgleich der potentiellen und kinetischen Energie nach den bekannten Gleichgewichtssätzen, die von Schottky²⁾ in allgemeiner Form ausgesprochen, zwischen diesen Energiearten bestehen, auch rein theoretisch, ohne Rücksicht auf das tatsächliche Verhalten der spezifischen Wärme betrachtet, keineswegs unwahrscheinlich. — Man könnte sogar eher einen übermäßigen Ausgleich, mit negativem Beitrag zur spezifischen Wärme, als einen unvollständigen erwarten. — Wenn daher im folgenden wie in den früheren Arbeiten des Verfassers³⁾ über elektrische Leitfähigkeit und Supraleitfähigkeit der klassische Wert der mittleren kinetischen Elektronenenergie benutzt wird, so geschieht das unter der Annahme, daß der genannte Ausgleich

1) Verf. Metallische Leitfähigkeit, . . . Ann. d. Phys. 74. S. 189 bis 215 (1924). Vgl. § 9, S. 206—207.

2) W. Schottky, Phys. Ztschr. 21. S. 232. 1920.

3) Verf. a. a. O. und: „Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit“, Ann. d. Phys. 74. S. 405—444. 1924 im folgenden einfach unter „G. S.“ angeführt. Ferner: „Zur Theorie der Supraleitfähigkeit . . .“ Schriften d. Königsberger Gel.-Ges., 1. Jahrg., Heft 6, 1925.

tatsächlich stattfindet, obwohl seine theoretische Begründung¹⁾ zurzeit noch aussteht.

Trotz alledem wäre die in den eben genannten Arbeiten dargestellte Theorie natürlich unhaltbar, wenn sie keine Rechenschaft von dem eingangs angegebenen Versuchsergebnisse geben könnte. Das ist nun im letzten Teile V, der vorliegenden Arbeit getan, und zwar gelingt es vollständig ohne irgendwelche Abänderung der früher entwickelten Vorstellungen, einfach auf Grund der Tatsache, daß die Kräfte eines Magnetfeldes, ohne sich deshalb *grundsätzlich* von elektrischen Kräften zu unterscheiden, doch die Bewegungen vieler durcheinander fliegender Elektronen in ganz anderer Weise beeinflussen als ein elektrisches Feld (§ 10).

Im ersten und zweiten Teile der Arbeit ist noch einmal kurz die Bedingung der Supraleitfähigkeit abgeleitet und auf die im Innern des Leiters wirkenden elektrischen und magnetischen Felder angewandt. Von der früheren Darstellung des Gegenstandes in G. S. unterscheidet sich die jetzige, außer durch die zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen vorgenommenen Kürzungen, durch die Entfernung einer überflüssigen Voraussetzung (s. § 1, S. 114, Anm. 1), durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit der trägen Masse des Elektrons von seiner Geschwindigkeit²⁾ und durch die neu hinzugekommene, den Hauptinhalt von Teil II bildende nähere Bestimmung und zahlenmäßige Abschätzung des von dem intermolekularen

1) Diese dürfte vermutlich erst zugleich mit einer Einordnung der „freien“ Leitungselektronen in die Quantentheorie zu geben sein. Es mag wohl sein, daß auch jedes dieser Elektronen in jedem Augenblicke mit einem oder mehreren Atomen in quantenmäßiger Bindung steht. Doch glaube ich, daß diese Bindungen jedenfalls *unregelmäßig* wechseln, und daß hierfür die von mir angenommene ungeordnete Bewegung ein adäquater (durch die Darstellung der Vorgänge in Raum und Zeit bedingter) Ausdruck ist.

2) Das mag nicht überflüssig erscheinen, wenn man bedenkt, daß nach den letzten Versuchen von Kamerlingh Onnes, Supplement 50 zu Comm. Nr. 157–168, der bei supraleitendem Blei von 4,2° noch vorhandene Restwiderstand höchstens den 10¹²ten Teil (vermutlich noch weniger, s. im folg. § 11, Gl. 38) des Widerstands bei 0° C beträgt, während für freie Elektronen bei 4,2° abs. schon v^2/c^2 im Mittel $> 2 \cdot 10^{-9}$ ist.

magnetischen Felde unmittelbar den strömenden Elektronen entgegengesetzten Widerstandes (§§ 4 u. 5).

Im nächsten Abschnitte, III, der Arbeit wird aus der Bedingung der Supraleitfähigkeit mittels einer sachlich naheliegenden Annahme eine besonders einfache Formel für den spezifischen Widerstand abgeleitet.

Diese dient im IV. Teile dazu, am Beispiel eines Bleirings, den Kamerlingh Onnes als Leiter von Dauerströmen benutzte, die bei Supraleitung bestehenden Verhältnisse zahlenmäßig im einzelnen darzustellen.

Eine theoretische Darstellung weiterer Tatsachen der metallischen Leitfähigkeit und Supraleitfähigkeit hoffe ich demnächst vorzulegen.

I. Die Bedingung der Supraleitfähigkeit

§ 1. In einem makroskopisch isotropen und homogenen, einfach geschlossenen metallischen Elektrizitätsleiter seien N Leitungselektronen. Von ihnen seien jeweils $N_f \leq N$ Elektronen „frei“, so daß eine ungeordnete Bewegung sowohl der einzelnen Elektronen, wie ihrer Gesamtheit, des „Elektronenvereins“, auch bei fehlender E. M. K. zustande kommt.

Der Leiter besitze überall einen zu seiner Oberfläche senkrechten ebenen Querschnitt, und s bezeichne die zu diesem senkrechte Richtung in bestimmtem Umlaufsinne.

Um der Abhängigkeit der trägen Masse eines Elektrons von seiner Geschwindigkeit, v , im folgenden bequem Rechnung zu tragen, führe ich seine auf die Masseneinheit bezogene Bewegungsgröße \mathfrak{B} ein, das ist der räumliche Teil des Vierervektors der Geschwindigkeit, und bezeichne jetzt:

$$(1) \quad s' = \frac{\sum \mathfrak{B}_s}{N}$$

als die „Vereinsgeschwindigkeit“ in der s -Richtung, wobei in der Summe die \mathfrak{B}_s -Werte der gebundenen Elektronen gleich

1) Die ausführlichere Ableitung dieser Bedingung auf zwei verschiedenen Wegen in G. S. §§ 2—10 setzt (wenigstens scheinbar) Gleichwertigkeit der positiven und negativen Zeitrichtung voraus, a. a. O. S. 411, was hier nicht verlangt wird. Es dürfen die Vergrößerungen von s' in anderer Weise, z. B. durchschnittlich schneller oder langsamer erfolgen als die Verkleinerungen.

Null zu setzen sind. Diese „Vereinsgeschwindigkeit“ unterscheidet sich von der früheren¹⁾ wie \mathfrak{B}_s von v_s nur um einen winzigen Bruchteil $\sim v^2/c^2$.

Die Verteilungsfunktion der Bewegungsgrößen \mathfrak{B}_s bleibt die Maxwellsche²⁾ und die aus ihr folgenden zufälligen Abweichungen des Mittelwertes s' vom Werte Null entstehen demgemäß auch in der früher abgeleiteten Form, daß sich der normalen Maxwell'schen Verteilung der \mathfrak{B}_s eine gemeinsame Strömung aller freien Elektronen überlagert.³⁾ Das ist der gleiche Bewegungszustand wie er durch eine äußere elektrische E.M.K. erzeugt wird, und auf diesem Umstande beruht es, daß der Widerstand des Leiters gegen einen durch ein elektrisches Feld hervorgerufenen Elektronenstrom bestimmt werden kann aus dem Abfall, den s' bei Fehlen der E.M.K.⁴⁾ von einem zufällig erreichten gegebenen Anfangswerte, $s_0' > 0$, aus im Mittel erleidet.

§ 2. Gemittelt über zahllose Zeitelemente, während deren s' zufällig in dem Wertbereiche s_0' bis $s_0' + ds_0'$ liegt, mögen die auf s_0' folgenden Werte von s' abnehmen nach dem Gesetze:

$$(2) \quad s_0' \cdot \mu(s_0', t) \quad \mu(s_0', 0) = 1$$

Der Abfall von μ mit der Zeit wird als monoton vorausgesetzt.⁵⁾

Supraleitfähigkeit tritt ein, wenn μ zeitlich konstant wird, d. h. wenn seine sämtlichen Anfangsableitungen nach der Zeit

1) Verf. Ann. d. Phys. 74. S. 195. § 2 (1924) oder G.S. § 1. S. 408.

2) S. z. B. Verf., Phys. Ztschr. 25, S. 162. 1924.

3) S. Verf., Ann. d. Phys. 74. S. 209. § 11. 1924. Die Krümmung des Leiters hat natürlich eine, in der Regel geringe Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit vom Orte zur Folge. Diese wird bei kreisförmigen Stromlinien jedenfalls proportional zum Krümmungsradius, wobei die freien Elektronen einen Bewegungszustand (Rotation der Gesamtheit), annehmen, der von Boltzen am (Kinet. Gastheorie I. S. 139. § 19. 1896) für die Atome eines Gases als stationär nachgewiesen ist.

4) Für die Bedingung der Supraleitfähigkeit ist es gleichgültig, ob man sich dabei auch die Selbstinduktion aufgehoben denkt oder nicht. Die Größe des Widerstandes ist natürlich durch den Abfall ohne Selbstinduktion gegeben.

5) Dadurch, daß in (1) die \mathfrak{B}_s -Werte aller gebundenen Leitungselektronen gleich Null gesetzt wurden, ist der von diesen etwa herührende periodische Beitrag zu $s'(t)$, der unter Umständen auch μ zum Teil periodisch machen könnte, von vornherein ausgeschaltet.

$\mu_0^{(r)} (r = 1, 2, 3 \dots)$ verschwinden. Die Bedingung hierfür ergibt sich folgendermaßen.

Es sei $w(s')$ die Verteilungsfunktion der Werte von s' bei fehlender E.M.K. somit:

$$(3) \quad \int_{-\infty}^{\infty} w(s') ds' = 1$$

Dann ist der Mittelwert der n -ten Ableitung $s^{(n+1)}$, von s' , genommen über alle Zeitabschnitte, während deren $s' > 0$ ist:

$$\overline{s_+^{(n+1)}} = 2 \cdot \int_0^{\infty} ds' \cdot w(s') \cdot \mu_0^{(n)}$$

denn für die Zeitelemente, während deren $s'(t)$ im Bereiche s' bis $s' + ds'$ liegt, ist $s^{(n+1)}$ im Mittel gleich $s' \cdot \mu_0^{(n)}$, und diese Zeitelemente bilden den Bruchteil $w(s') ds'$ und die Zeit, in der $s'(t) > 0$ ist, die Hälfte einer hinreichend großen Gesamtzeit.

Seien andererseits

$$0 < t_1 < t_2 < t_3 \dots$$

die Nullstellen von $s'(t)$ bei der unregelmäßigen Bewegung des Elektronenvereins, so kann man den obigen Mittelwert auch gewinnen durch Integration von $s^{(n+1)}$ über eine hinreichend große Anzahl, $m \gg 1$, von Zeitabschnitten t_{2h} bis t_{2h+1} , während deren $s'(t) > 0$ ist, und Teilung durch die Zeitsumme $m \cdot \tau_0$, wobei τ_0 die mittlere „Schwankungsdauer“ von s' ist:

$$\overline{s_+^{(n+1)}} = \frac{1}{m \tau_0} \sum_{h=1}^m \int_{t_{2h}}^{t_{2h+1}} dt \cdot s^{(n+1)}$$

oder ausintegriert:

$$(4) \quad \overline{s_+^{(n+1)}} = - \frac{1}{m \tau_0} \sum_r^{2m+1} (-1)^r \cdot s^{(r)}(t_r)$$

Folglich ist:

$$(5) \quad \left\{ \int_0^{\infty} ds' \cdot w(s') \cdot s' \cdot \mu_0^{(n)} = - \frac{1}{\tau_0} \cdot \frac{1}{2m} \sum_r^{2m+1} (-1)^h \cdot s^{(n)}(t_r) \right. \\ \left. (n = 1, 2, 3 \dots) \right.$$

und insbesondere für $n = 2$, da s' bei t_r mit geradem r steigt und bei ungeradem r fällt:

$$(5a) \quad \overline{\frac{1}{2} s''}^{(3)} = \int_0^{\infty} ds' \cdot w(s') \cdot s' \cdot \mu_0'' = -\frac{1}{\tau_0} \cdot \overline{|s''|}_0$$

$\overline{|s''|}_0$ ist das arithmetische Mittel von $|s''|$ an den Nullstellen t_r von $s'(t)$.

Das Integral in (5) links verschwindet mit $\tau_0 \rightarrow \infty$ für jedes $n \geq 1$. Da aber der Integrand dasselbe Vorzeichen hat wie $\mu_0^{(n)}$ und wegen des monotonen Abfalls von μ die niedrigste nicht für jedes $s' > 0$ verschwindende Anfangsableitung von $\mu(s', t)$ nach t nur negativ sein kann, so muß diese Ableitung bei $1/\tau_0 = 0$ für alle s' gleich Null sein. Daraus folgt aber der Reihe nach $\mu_0' = 0$, $\mu_0'' = 0$ usw. bei $1/\tau_0 = 0$ oder:

$$\mu_0^{(n)} \rightarrow 0 \text{ für alle } n \text{ mit } \tau_0 \rightarrow \infty$$

Hiermit tritt also Supraleitfähigkeit ein. Nach (5a) kann diese Bedingung der Supraleitfähigkeit ersetzt werden durch

$$(6) \quad s' \cdot \mu_0'' \rightarrow 0$$

vorausgesetzt, daß auch beim Eintritt der Supraleitfähigkeit eine ungeordnete Elektronenbewegung bestehen bleibt; denn dann heben sich die Beschleunigungen der Elektronen in der s -Richtung nicht vollständig auf und es bleibt:

$$(7) \quad \overline{|s''|}_0 > 0^1)$$

Die erste Anfangsableitung von μ ist nach (5) unabhängig von τ_0

$$(8) \quad \mu_0' = 0,$$

da $s'(t_r) = 0$ ist.

1) Dem widerspricht nicht, daß der zeitliche Mittelwert $\overline{|s''|}$ von $|s''|$, genommen über die Zeitelemente dt_h , während deren $s'(t)$ im Wertebereich 0 bis ds' ist, mit $\tau_0 \rightarrow \infty$ verschwindet. [G.S. Gleichung (15).] Denn in ihm sind die Einzelwerte von $|s''|$ mit einem zu $|1/s''| = dt_h/ds'$ proportionalen Gewicht in Rechnung gesetzt. Dadurch wird $\overline{|s''|}$ zu Null, sobald nur die relative Häufigkeit des Wertes Null von $|s''|$ nicht gleich Null ist.

II. Die Entstehung des elektrischen Widerstandes

1. Die elektrischen Kräfte und die Bindungen freier Elektronen

§ 3. Nach (1) ist s' jetzt der Mittelwert aller gleichzeitigen Werte von \mathfrak{B}_s bei den Leitungselektronen. Folglich erhält man den entscheidenden Mittelwert (6) der zweiten zeitlichen Ableitung von s' , indem man über $d^2 \mathfrak{B}_s / dt^2$ bei allen Leitungselektronen und während vieler Zeitabschnitte mittelt, in denen $s'(t)$ zufällig im Wertbereiche s' bis $s' + ds'$ liegt. Durch das im Innern des Leiters auf die Leitungselektronen wirkende Feld e', b' ausgedrückt, gilt streng (mit Berücksichtigung der Abhängigkeit der trägen Masse von der Geschwindigkeit):

$$(9) \quad \frac{d\mathfrak{B}}{dt} = -\frac{e}{m} \left\{ e' + \frac{1}{c} [v b'] \right\}$$

und

$$(10) \quad s \cdot \mu_0'' = \frac{d^2 \mathfrak{B}_s}{dt^2} = -\frac{e}{m} \frac{d e'}{dt} - \frac{e}{mc} \frac{d}{dt} [v b']_s$$

Das erste Glied rechts ist das ausschlaggebende. Sind x und y zwei zueinander und zu s senkrechte Richtungen, so ist:

$$\begin{aligned} -\frac{e}{m} \frac{d e'}{dt} &= -\frac{e}{m} \left(\frac{\partial e'}{\partial s} v_s + \frac{\partial e'}{\partial x} v_x + \frac{\partial e'}{\partial y} v_y + \frac{\partial e'}{\partial t} \right) \\ &= -\frac{e}{m} \cdot \overline{v_s} \cdot \frac{\partial e'}{\partial s} = -\frac{e}{m} \cdot \overline{v_s} \cdot \frac{4\pi}{s} \cdot \overline{\rho'} \end{aligned}$$

wo $\overline{\rho'}$ die mittlere Dichte der fremden Ladungen an den von den Leitungselektronen eingenommenen Orten ist.¹⁾ Dies Glied ergibt einen *Leitungswiderstand also nur dann, wenn die Leitungselektronen zeitweise in positive Ladungen eindringen, wo sie naturgemäß festgehalten werden. Quantentheoretisch ist dieser Vorgang ausgeschlossen. An seine Stelle tritt mit gleicher Wirkung zeitweilige quantenmäßige Bindung der Leitungselektronen an Körpermoleküle unter Durchbrechung der klassischen Gleichung (9).*

Bei der obigen Berechnung ist allerdings die Krümmung des Leiters nicht berücksichtigt; doch leuchtet es wohl ein

1) Wesentliche Voraussetzung dieses Ergebnisses ist die statistische Unabhängigkeit zwischen Elektronengeschwindigkeit und Feld, die bei Maxwell'scher Geschwindigkeits- oder Impulsverteilung besteht. Vgl. G.S. S. 427—432, wo der wesentliche Inhalt dieses Paragraphen ausführlicher dargestellt ist.

und läßt sich auch errechnen¹⁾, daß diese zum elektrischen Widerstand nichts beiträgt.

2. Die magnetischen Kräfte

§ 4. Demgemäß werde jetzt ebenso auch der magnetische Teil von $s' \cdot \mu_0''$:

$$(10a) \quad \begin{cases} s' \cdot (\mu_0'')_m = -\frac{e}{mc} \frac{d}{dt} [\mathbf{v} \mathbf{b}']_s \\ = -\frac{e}{mc} \left\{ \left[\frac{d\mathbf{v}}{dt}, \mathbf{b}' \right]_s + \left[\mathbf{v} \frac{d\mathbf{b}'}{dt} \right]_s \right\} \end{cases}$$

etwas näher als in G.S. bestimmt und, so gut es geht, der von ihm herrührende elektrische Widerstand abgeschätzt.

Das zweite Glied der Klammer rechts verschwindet; denn es ist:

$$\begin{aligned} \left[\mathbf{v} \frac{d\mathbf{b}'}{dt} \right]_s &= \mathbf{v}_x \cdot \left\{ \frac{\partial b'_y}{\partial x} \mathbf{v}_x + \frac{\partial b'_y}{\partial y} \cdot \mathbf{v}_y + \frac{\partial b'_y}{\partial s} \mathbf{v}_s + \frac{\partial b'_y}{\partial t} \right\} \\ &\quad - \mathbf{v}_y \cdot \left\{ \frac{\partial b'_x}{\partial x} \mathbf{v}_x + \frac{\partial b'_x}{\partial y} \mathbf{v}_y + \frac{\partial b'_x}{\partial s} \mathbf{v}_s + \frac{\partial b'_x}{\partial t} \right\} \end{aligned}$$

und wegen der statistischen Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskomponenten vom Feld und voneinander wird mit $\overline{v_x} = \overline{v_y} = 0$ $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2}$:

$$(11) \quad \left[\mathbf{v} \frac{d\mathbf{b}'}{dt} \right]_s = \mathbf{v}_x^2 \cdot \text{curl}_s \mathbf{b}' = 0$$

da das fremde Feld \mathbf{e}', \mathbf{b}' am Orte eines Elektrons im Mittel weder einen Leitungsstrom noch einen Verschiebungsstrom hat.

Im ersten Glied der Klammer in (10a) rechts darf mit jetzt völlig ausreichender Genauigkeit

$$(9a) \quad \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{e}{m} \mathbf{e}' - \frac{e}{mc} [\mathbf{v} \mathbf{b}']$$

eingesetzt werden. So wird nach (11)

$$\begin{aligned} s' \cdot (\mu_0'')_m &= \frac{e^2}{m^2 c} [\mathbf{e}', \mathbf{b}']_s + \frac{e^2}{m^2 c^2} [[\mathbf{v}, \mathbf{b}'], \mathbf{b}']_s \\ &= \frac{e^2}{m^2 c} [\mathbf{e}', \mathbf{b}']_s + \frac{e^2}{m^2 c^2} \{ (\mathbf{v}_y b'_s - \mathbf{v}_s b'_y) b'_y - (\mathbf{v}_x b'_s - \mathbf{v}_s b'_x) b'_x \} \end{aligned}$$

1) In der Tat heben sich (unter Vernachlässigung der Windung und des Unterschieds zwischen \mathfrak{B} und \mathbf{v}) für eine Strömung $||s$ mit einer überall zum Krümmungsradius R proportionalen Geschwindigkeit alle infolge der Krümmung in (10) hinzukommenden Glieder gegenseitig auf. Zudem sind sie auch einzeln für $R \gtrsim 1$ cm ohne irgendwie merklichen Einfluß auf den Widerstand.

und gemittelt mit $\bar{v}_s = s'$:

$$(12) \quad s' \cdot (\mu_0'')_m = \frac{e^2}{m^2 \cdot c} [\overline{c' b'}]_s - \frac{e^2}{m^2 c^2} \cdot s' (\overline{b_x'^2} + \overline{b_y'^2})$$

Das zweite Glied rechts ist negativ und liefert nach (10b) einen positiven Beitrag zum elektrischen Widerstande. Es wird aber von dem ersten Gliede, das gleich $4\pi e^2/c^2 m^2$ -mal der mittleren s -Komponente des Energiestroms des fremden Feldes an den Elektronenörtern und daher positiv ist, zum Teil ausgeglichen. Dieser Ausgleich muß gemäß der Entstehung der beiden Glieder aus den beiden Teilen der Beschleunigung in (9a) gerade so weit gehen, wie im Mittel der magnetische Teil der Beschleunigung durch den elektrischen aufgehoben wird. Das geschieht vollständig für ein geordnetes Magnetfeld bei seitlich begrenztem Leiter durch den Halleffekt. Aber auch ohne seitliche Begrenzung wird, wie wir sehen werden (§ 8ff.), wenn die Elektronenbindungen hinreichend selten sind, die beschleunigende Wirkung eines geordneten Magnetfeldes auf die Leitungselektronen im Mittel durch die elektrischen Kräfte der Atome so gut wie völlig ausgeglichen.

Ebensowenig wie hiernach von einem geordneten Magnetfelde ist von dem elektrischen und magnetischen Felde der Leitungselektronen selbst ein irgendwie merklicher Widerstand gegen ihre, auch bei hohen Stromdichten noch recht langsame (vgl. § 7), gemeinsame Strömungsbewegung zu erwarten.

So bleibt *unausgeglichen* in (12) nur das *ungeordnete Feld* b'' der Molekularmagnete des Leiters übrig. Und da b''^2 in b'^2 im Mittel einfach als Summand eingeht, und

$$\overline{b_x''^2} + \overline{b_y''^2} = \frac{2}{3} \overline{b''^2}$$

ist, so wird aus (12)

$$(13) \quad (\mu_0'')_m = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^2} \cdot \overline{b''^2}$$

§ 5. Um die Größe des von b'' erzeugten Widerstandes¹⁾ abzuschätzen, benutze ich den früher²⁾ entwickelten

1) Es handelt sich hier nur um den unmittelbar durch Beschleunigung der freien Elektronen erzeugten Widerstand, nicht um die Erhöhung des Widerstandes bzw. Erniedrigung der Sprungtemperatur, die jedes magnetische Feld dadurch hervorbringen muß, daß es die Energiestufen der gebundenen Elektronen zum Teil erhöht. Vgl. § 6 u. 7 und G.S. § 19. S. 441.

2) Verf., Ann. d. Phys. 74. S. 189. 1924.

allgemeinen Ausdruck der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

$$K = n_f \cdot \frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot w(s') \cdot \frac{\partial L}{\partial s'}$$

in dem n_f die Zahl der freien Elektronen der Raumeinheit und L den mit der Anfangsgeschwindigkeit s' beim Fehlen jeder E.M.K. einschließlich der Selbstinduktion von dem ganzen Elektronenverein im Mittel zurückgelegten Weg bezeichnet. Die Größenordnung dieses Weges läßt sich bestimmen mittels der vereinfachenden Annahme, daß die Vereinsgeschwindigkeit von ihrem Anfangswerte gleichförmig zu Null abfällt in der Zeit $\tau_0/2$, d. h. der Hälfte der Zeit, die im Mittel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Nullwerten von $s'(t)$ vergeht. Hier-
nach ist:

$$(14) \quad L(s') \sim s' \cdot \frac{\tau_0}{4} \quad \text{und} \quad \frac{\partial L}{\partial s'} \sim \frac{\tau_0}{4}$$

Eingesetzt ergibt dies nach (3) den spezifischen Widerstand:

$$(15) \quad \sigma = \frac{1}{x} \sim \frac{4m}{e^2 \cdot n_f \cdot \tau_0}$$

Die mittlere Schwankungsdauer τ_0 steht zu μ_0'' in Beziehung durch (5 a). Setzt man in diese Gleichung den Ausdruck (13) für μ_0'' ein, d. h. betrachtet man den vom Felde δ^u (unmittelbar) verursachten Widerstand als allein vorhanden, so folgt:

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^2} \cdot \overline{\delta^{u^2}} \cdot \int_0^{\infty} ds' \cdot w(s') = \frac{1}{\tau_0} \overline{|s''|}_0$$

Es ist a. a. O.¹⁾ abgeleitet:

$$w(s') = \sqrt{\frac{N^2 \cdot \beta}{\pi \cdot N_f}} \cdot e^{-\frac{N^2}{N_f} \cdot \beta \cdot s'^2} \quad \left(\beta = \frac{m}{2kT} \right)$$

Wenn aller Widerstand unmittelbar von δ^u herrührt, so werden keine Leitungselektronen gebunden und es ist $N_f = N$. Damit ergibt sich aus den letzten beiden Gleichungen:

$$(16) \quad \frac{1}{\tau_0} = \frac{e^2}{3m^2 \cdot c^2} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{\pi \cdot m}} \cdot \frac{\overline{\delta^{u^2}}}{\sqrt{N} \overline{|s''|}_0}$$

1) Verf., Ann. d. Phys. 74. S. 205. 1924.

Es war $\overline{|s''|}_0$ der Betrag, den die Vereinsbeschleunigung s'' im Mittel in den Augenblicken $s'(t) = 0$ annimmt [§ 2. Gleich. (5a)]. Nach (1) ist in jedem dieser Zeitpunkte

$$|s''|_0 = \frac{|\Sigma \dot{v}_s|_0}{N}$$

Die hier unter dem Summenzeichen vereinigten N gleichzeitigen Beschleunigungskomponenten der Elektronen, mögen, wenigstens soweit sie von Atomkräften erzeugt sind, also zu einem jedenfalls beträchtlichen Teil als ihren Vorzeichen nach statistisch unabhängig voneinander vorausgesetzt werden.¹⁾ Dann wird das mittlere Quadrat der Summe der Größenordnung nach gleich dem N -fachen mittleren Quadrat des einzelnen Gliedes oder

$$\overline{|s''|}_0^2 \sim \frac{N \cdot \overline{v_s^2}}{N^2} = \frac{\overline{v_s^2}}{N}$$

und weiter:

$$\sqrt{N} \cdot \overline{|s''|}_0 \sim |\overline{v_s}|$$

Für $|\overline{v_s}|$ schließlich kann hier

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\overline{v_s^2}}{r} = \frac{\sqrt{3} \cdot k T}{m \cdot r}$$

eingesetzt werden, wo $1/r$ die mittlere Krümmung der Elektronenbahnen ist. Somit wird:

$$\sqrt{N} \cdot \overline{|s''|}_0 \sim \frac{\sqrt{3} \cdot k T}{m \cdot r}$$

und man erhält mittels (15) und (16) den Widerstand:

$$(17) \quad \sigma_m \sim \frac{4r}{3n_f c^2} \cdot \sqrt{\frac{2}{3\pi m k}} \cdot \frac{\overline{b^{23}}}{\sqrt{T}}$$

Für Blei unter der im folgenden, § 7, begründeten Annahme berechnet, daß die Zahl der freien Elektronen gleich der Zahl der Atome ist: $n_f = \frac{1}{3} \cdot 10^{23}$ und mit $r = 2,5 \cdot 10^{-8}$ — das ist die halbe Kantenlänge des flächenzentrierten kubischen Atomgitters in den Mikrokristallen — wird²⁾:

1) Regelmäßiger Ausgleich der \dot{v}_s zur Summe Null widerspricht der Grundannahme ungeordneter Elektronenbewegung. Vgl. dazu § 2. S. 117. Anm. 1.

2) Alle unbezeichneten Zahlangaben in dieser Arbeit gelten in C.G.S. und für das Gauss'sche Maßsystem.

$$(17a) \quad \sigma_m \sim \frac{1}{c^2} \cdot 1,3 \cdot 10^{-9} \frac{\overline{b^2}}{\sqrt{T}}$$

und verglichen mit dem tatsächlichen spezifischen Widerstande von Blei bei 0° C

$$\sigma_0 = \frac{1}{c^2} \cdot 0,2 \cdot 10^5$$

$$(17b) \quad \frac{\sigma_m}{\sigma_0} \sim 0,7 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{\overline{b^2}}{\sqrt{T}}$$

Das bedeutet: *Der unmittelbar vom magnetischen Felde erzeugte Leitungswiderstand bleibt auch bei den tiefsten bisher erreichten Temperaturen (rund 1°) unterhalb der niedrigsten, durch Messungen gesteckten Grenze, $10^{-12} \sigma_0$ ¹⁾ für den nicht mehr wahrnehmbaren Restwiderstand bei supraleitendem Blei, sofern der Betrag des ungeordneten molekularmagnetischen Feldes an den Orten der Leitungselektronen nicht größer als ein Gauss ist. Diese Bedingung kann bei den bisher bekannten supraleitfähigen Metallen um so eher erfüllt sein, als sie durchweg diamagnetisch sind.* ²⁾

Bei der folgenden Bestimmung des Leitungswiderstandes werde demgemäß der unmittelbare Beitrag des magnetischen Feldes zu ihm vernachlässigt.

III. Eine einfache Widerstandsformel

§ 6. Der elektrische Widerstand wird nach dem Ausgeführten durch zeitweilige Bindung der Leitungselektronen an Moleküle des Leiters verursacht. Dabei wird den Elektronen, vorausgesetzt, daß sie ohne Bevorzugung der $+s$ vor der $-s$ -Richtung wieder freigelassen werden, ihre Strömungsgeschwindigkeit entzogen. Der hieraus folgende Widerstand soll jetzt unter der Annahme bestimmt werden, daß die Bindungswahrscheinlichkeit unabhängig von der Elektronengeschwindigkeit ist. ³⁾

1) Kamerlingh-Onnes, Supplement 50 zu Comm. Nr. 157—168. Vgl. im folgenden, § 7. Aber auch für die in § 11 des Folgenden Gleichung (37) berechnete Grenze $1,3 \cdot 10^{-13} \sigma_0$ gilt das oben Gesagte noch.

2) Blei und Zinn bei Heliumtemperaturen nach Comm. 142 b. S. 17. Die übrigen Stoffe (Hg, In, Cd und Tl) wenigstens bei Zimmertemperatur nach Landolt-Börnstein.

3) Auf die Weise allein tritt auch keine Störung der Maxwell'schen Verteilung der Geschwindigkeiten durch die Bindungen auf, deren

Abgesehen von ihrer Einfachheit wird diese Annahme auch nahegelegt durch folgende Vorstellung, die für die Supraleiter und die einfachsten andern Stoffe als gültig angenommen werde: Die freien Elektronen befinden sich durchweg auf höheren Energiestufen als die gebundenen. Jedes von ihnen hat daher genug Energie, um in jede frei gewordene Stelle eines gebundenen Elektrons einzuspringen. Einzige Bedingung des Einspringens ist die Befreiung eines gebundenen Elektrons. Die hierzu nötige Arbeit wird der Wärmeenergie des Körpers entnommen, deren Höhe somit über das Auftreten (und die Größe) des elektrischen Widerstandes entscheidet.

Sei also γ die für alle N_f -freien Elektronen gleiche Wahrscheinlichkeit, in der Zeiteinheit gebunden zu werden¹⁾, so werden während eines Zeitelements dt , das immerhin groß gegen die Dauer eines einzelnen Bindungsvorgangs sei, von allen freien Elektronen der Bruchteil

$$(18) \quad \gamma \cdot dt$$

gebunden und bei gleichbleibendem Zustande ebenso viele frei. Dadurch wird die Strömungsgeschwindigkeit²⁾ der freien Elektronen, die nach (1) gleich

$$(19) \quad s_f' = \frac{N}{N_f} s'$$

ist, um denselben Bruchteil vermindert:

$$(20) \quad ds_f' = -s_f' \cdot \gamma \cdot dt$$

Ein äußeres elektrisches Feld mit der mittleren s -Komponente E_s vermehrt s_f' während dt um

$$- \frac{e}{m} \cdot E_s \cdot dt$$

Es gleicht den Verlust durch Bindungen gerade aus, wenn³⁾

$$E_s = \frac{m}{e} s_f' \cdot \gamma$$

Ausgleich möglicherweise auch einen Beitrag zum Widerstande liefert. Die allgemeinere Widerstandsbestimmung in G. S. S. 435 ff. ist unter der Annahme durchgeführt, daß dies nicht der Fall ist.

1) In G. S., S. 436 ff. steht $\nu \cdot g(v)$ statt γ .

2) Genau ist s_f' , der mittlere s -Impuls der Ruhmasseneinheit der freien Elektronen. Dadurch ist auch $s_f' \cdot n_f \cdot e$ von der gewöhnlichen Stromdichte unterschieden, allerdings praktisch unmerklich.

ist. Geteilt durch die Stromdichte $s_f' \cdot n_f \cdot e^1$) ergibt dies den spezifischen Widerstand:

$$(21) \quad \sigma = \frac{1}{\kappa} = \frac{m}{e^2} \cdot \frac{\gamma}{n_f}$$

IV. Die Elektrizitätsleitung in supraleitendem Blei, zahlenmäßig dargestellt

§ 7. Auf Grund dieser einfachen Formel läßt sich jetzt leicht eine zahlenmäßig bestimmte Vorstellung von der Elektrizitätsleitung in Supraleitern gewinnen. Als Beispiel diene einer der supraleitenden Bleiringe, an denen Kamerlingh Onnes den höchsten bisher aus Messungen erschlossenen Grad von Supraleitfähigkeit feststellte.²⁾ Das Verhältnis des bei $T = 4,2^\circ$ noch vorhandenen Widerstands zu dem Widerstande von Blei bei 0° konnte begrenzt werden durch:

$$(22) \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} \leq 10^{-12} \quad (\sigma_0 = \frac{0,2}{e^2} \cdot 10^9)$$

Das ergibt nach (21) zugleich eine obere Grenze für γ , sobald nur n_f bestimmt ist.

Nach der in § 6 dargelegten Anschauung über das Zustandekommen des elektrischen Widerstandes muß angenommen werden, daß unterhalb der „Sprungtemperatur“ T_c , bei deren Überschreitung die Supraleitfähigkeit plötzlich aufhört, die mittlere Wärmeenergie der Atome noch nicht genügt, um gebundene Elektronen zu befreien und erst bei $T = T_c$ die hierzu nötige Höhe erreicht. Es liegt hiernach bei Supraleitern zwischen den Energiestufen der freien und denen der gebundenen Elektronen ein von Null verschiedener kleinster Höhenunterschied, der T_c bestimmt. Ein solcher erklärt sich aus dem Rutherford-Bohrschen Atommodell ganz natürlich, wenn man annimmt, daß von jedem Metallatome gerade das eine auf der höchsten Energiestufe gebundene Elektron im supraleitenden festen Zustande des Stoffs frei geworden ist,

1) Vgl. Fußnote 2, S. 124.

2) Es wurde beobachtet, daß das Drehmoment, das die konzentrisch aber mit verschieden gerichteten Achsen aufgehängten Bleiringe aufeinander ausübten, nachdem in ihnen Ströme induziert waren, 6 Stdn. lang innerhalb der Beobachtungsgrenze das gleiche blieb, s. Kamerlingh Onnes. Supplement 50 zu Comm. Nr. 157—168 u. W. Tuyn, Diss. Leiden 1924, S. 112 ff.

etwa weil für seine Bahn kein Platz ist.¹⁾ Aus dieser Annahme, die hier nicht weiter entwickelt werde, ergibt sich die Zahl der Elektronen in Supraleitern gleich der Zahl der Atome, also für Blei (spez. Gew.: 11,3, Atomgew. 207)

$$(23) \quad n_f = \frac{1}{3} \cdot 10^{23}$$

Hiermit wird nach (21) und (22)

$$\gamma \leq \frac{e^2}{m} \cdot n_f \cdot \sigma_0 \cdot 10^{-12} = 187$$

Nach bekannten Überlegungen ist $1/\gamma$ die Zeit, die im Mittel bei einem freien Elektron bis zur nächsten Bindung vergeht. Die höchste Supraleitfähigkeit besteht also noch, wenn die freien Elektronen durchschnittlich bereits nach $1/187$ sec gebunden werden. Bei 0° wird die entsprechende Zeit nach (21) und (23)

$$\frac{1}{\gamma_0} = \frac{10^{-14}}{1,87}$$

Das ist nicht unerwartet wenig; denn mit der mittleren Geschwindigkeit²⁾

$$v = \sqrt{\frac{3 k T}{m}} = 1,1 \cdot 10^7$$

bei 0° legt das Elektron während dieser Zeit den Weg

$$6 \cdot 10^{-8}$$

zurück.

Im supraleitenden Zustande bei $T = 4,2^\circ$ wird der mittlere Weg bis zur nächsten Bindung:

$$\lambda = \frac{1}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{3 k T}{m}} \geq 74 \text{ m}$$

1) Es könnten natürlich auch von jedem Atom 2 oder 3 Elektronen befreit sein. Nur muß noch mindestens eins in der äußersten Schale bleiben, da der Energieunterschied zwischen zwei verschiedenen Schalen in thermischem Maße viel zu groß ist. Die Elemente der ersten Kolonne des periodischen Systems wie Au, Ag, Cu, können erst bei $T = 0^\circ$ supraleitend werden, weil freie und gebundene Leitungselektronen bei ihnen derselben (obersten) Energiestufe entstammen und daher keinen durchgehenden Energieunterschied > 0 haben.

2) Genau ist diese gleich: $\frac{2 \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{3} \pi} \sqrt{\frac{3 k T}{m}}$. Doch kommt es hier nicht darauf an.

Ein „freier Weg“ von solcher Länge in einem viel kleineren Leiter (Dicke der Bleiringe: $\sim 1/2$ cm, Durchmesser: $\sim 3 1/2$ cm) ist natürlich nur möglich bei vielfach gekrümmter Bahn.

Es ist lehrreich, die Luftlinie abzuschätzen, die die Endpunkte dieser 74 m verbindet, wenn auch nur im größten. Hierzu setze ich, wie schon in § 5 als ungefähren mittleren Krümmungsradius der Bahn $r = 2,5 \cdot 10^{-8}$ an und nehme an, daß jeweils nach Durchlaufen der Strecke $\pi \cdot r$ für die zur Strömungsrichtung s senkrechten Geschwindigkeitskomponenten jede Wahrscheinlichkeitsnachwirkung ihres anfänglichen Vorzeichens verschwunden ist. Haben also die aufeinanderfolgenden Wegstücke $\pi \cdot r$ in der x -Richtung $\perp s$ die Luftlinienkomponenten $\Delta_1 x$, $\Delta_2 x$ usw., so sind in der Summe

$$\Delta x = \sum_1^v \Delta_h x$$

über alle $\Delta_h x$ die Vorzeichen aller Glieder statistisch unabhängig voneinander. Folglich ist im Mittel

$$\overline{(\Delta x)^2} = v \cdot \overline{(\Delta_h x)^2}$$

Die Anzahl der Glieder ist:

$$v = \frac{l}{\pi \cdot r} \geq \frac{7400}{\pi \cdot 2,5 \cdot 10^{-8}} = 0,94 \cdot 10^{11}$$

und da nach dem Angenommenen

$$\overline{(\Delta_h x)^2} \sim \frac{1}{3} (2r)^2 = \frac{25}{3} \cdot 10^{-16}$$

so wird

$$\overline{(\Delta x)^2} \geq \frac{0,94 \cdot 25}{3} \cdot 10^{-5} = 79 \cdot 10^{-6}$$

und

$$(\overline{\Delta x}) \geq 0,1 \text{ mm}$$

Die Kleinheit dieser Strecke macht es, auch abgesehen von der Austrittsarbeit, deutlich, daß aus der Diffusion der Elektronen aus dem Leiter heraus selbst bei den dünnsten der von Kamerlingh Onnes benutzten Drähte (Durchmesser $\sim 0,1$ mm) kein meßbarer Widerstand abzuleiten ist.

Der in der Strömungsrichtung s bis zur nächsten Bindung im Mittel zurückgelegte Weg Δs ist natürlich, da hier dauernd ein Vorzeichen der Geschwindigkeit überwiegt, anders zu be-

rechnen, nämlich einfach als Produkt von $1/\gamma$ und Strömungsgeschwindigkeit der freien Elektronen. Bei der Stromdichte i wird so

$$\overline{\Delta s} = \frac{e}{\gamma \cdot n_f \cdot e} \cdot \frac{i}{c} \cong 10^{-5} \cdot \frac{i}{c}$$

Die Relaxationszeit des sich selbst überlassenen Stromes folgt unmittelbar durch Integration von (20) zu nur

$$\frac{1}{\gamma} \cong \frac{1}{187} \text{ sec}$$

wobei aber die Selbstinduktion außer acht gelassen ist. Berücksichtigt man diese, die gleich S sei, so tritt bei dem Widerstande W des Ringes

$$\frac{S}{W} \text{ an die Stelle von } \frac{1}{\gamma}$$

Bei dem größeren der erwähnten Bleiringe mit dem (rechteckigen) Querschnitte $q = 0,52 \times 0,39 \text{ cm}^2$ und dem mittleren Halbmesser $a = 1,85 \text{ cm}$ ist annähernd $S = 53,5/c^2$ und nach (22)

$$\frac{S}{W} = \frac{S \cdot q}{2\pi a \cdot \sigma \cdot c^2} \cong 4,5 \cdot 10^7 \text{ sec}$$

Das ist ungefähr anderthalb Jahre oder mehr. Hiernach hält allein die Selbstinduktion — die bei dem oben (S. 125, Anm. 2) erwähnten Versuche mit zwei magnetisch aufeinander wirkenden Ringen noch durch die gegenseitige Induktion unterstützt wurde — den Strom während der Beobachtungszeiten (~ 6 Stdn.) auf fast gleichbleibender Höhe.

V. Theorie einer supraleitenden Hohlkugel in einem magnetischen Felde

§ 8. Ein weiterer bereits in der Einleitung erwähnter Versuch von Kamerlingh Onnes scheint aber beim ersten Anblick die hier vertretene Theorie der Supraleitfähigkeit von Grund aus zu widerlegen.

Eine Hohlkugel aus Blei, mit dem (äußeren) Durchmesser 2,9 cm und der Dicke 0,04 cm, wird konzentrisch in dem oben betrachteten Bleiringe (der an zwei entgegengesetzten Stellen durchbohrt ist) aufgehängt, und durch Entfernung eines zur Ringebene senkrechten Magnetfeldes von 659 Gauss (Schwellwert: 600 Gauss) werden bei $4,2^\circ$ in Ring und Kugel parallele

kreisförmige Dauerströme induziert. Dann wird die Kugel unter Torsion einer Bronzefeder, an der sie aufgehängt ist, um die (in die Stromebene fallende) Aufhängerichtung um 30° gedreht. Das vom Ringe auf sie ausgeübte rücktreibende Drehmoment stellt sich dabei innerhalb einiger Minuten auf einen festen Wert ein, auf dem es mittels eines an der Aufhängung der Kugel angebrachten Spiegels beobachtet, mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{50000}$ die Stunde während mindestens 6 Std. verharret.

Die magnetischen Momente der beiden Ströme ändern sich hiernach höchstens um $\frac{1}{100000}$ in der Stunde. Es kann somit keine merkliche Verschiebung der Stromringe auf der Kugel stattfinden, obwohl doch das von dem Ringe hervorgerufene Magnetfeld die Leitungselektronen seitlich aus den Strombahnen zu drängen sucht. Mit allseitig freier Beweglichkeit der Elektronen scheint das unverträglich zu sein und ist auch von Kamerlingh Onnes a. a. O. im Sinne der „Ordnungstheorien“ der Supraleitfähigkeit dahin gedeutet worden, daß die Elektronen von den Atomen in festen Strombahnen geführt werden. Auch H. A. Lorentz kommt, wie gesagt (vgl. Einleitung), in einer theoretischen Untersuchung des Falls zu einem für die Annahme freier Leitungselektronen vernichtenden Endurteil.

Um dazu Stellung zu nehmen, leite ich zunächst die Hauptgleichung der schwer zugänglichen Lorentzschen Arbeit noch einmal, aber auf einem Wege ab, der die zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge mehr im einzelnen erkennen läßt.¹⁾

Mit H. A. Lorentz setze ich das äußere magnetische Feld, \mathfrak{H} , der Einfachheit halber als konstant voraus. Dann ist auch das von \mathfrak{H} induzierte mittlere Feld \mathfrak{H}^* , das im Innern des Bleis tatsächlich auf die freien Elektronen wirkt²⁾ in jedem

1) H. A. Lorentz zieht von vornherein nur eine gemeinsame Drehung oder Schwächung aller Teile des Stromsystems der Kugel in Betracht.

2) Über die Deutung des Feldes \mathfrak{H}^* , das nach der positiven Hallkonstanten von — nicht supraleitendem — Blei zu schließen, \mathfrak{H} entgegen gerichtet ist, vgl. J. Königsberger u. G. Gottstein, Phys. Ztschr. 14. S. 232. 1913.

makroskopischen Bereiche das gleiche. Ferner vernachlässige auch ich die Dicke der Hohlkugel gegen ihren Halbmesser.

Der auf ihr durch das Verschwinden eines gleichförmigen Magnetfeldes induzierte Strom verteilt sich so, daß seine Dichte proportional dem Abstände von der Stromachse zunimmt. Dabei bewegen sich die freien Elektronen wie die Atome eines um eine feste Achse wie ein starrer Körper sich drehenden Gases ohne einander durch Diffusion zu hemmen.¹⁾ Die Stromachse sei die z -Achse eines rechtshändigen kartesischen Koordinatensystems, dessen Ursprung im Mittelpunkte der Kugel

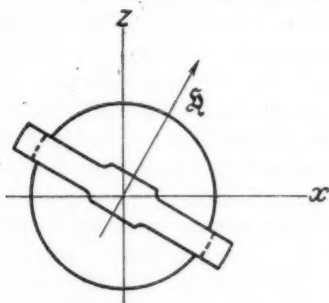


Fig. 1

liege. Der Strom umkreise die $+z$ -Richtung im positiven Sinne. ϑ falle in den ersten Quadranten der xz -Ebene, die $+y$ -Richtung weise senkrecht nach unten (vgl. Fig. 1). Außerdem seien die Polarkoordinaten r , ϑ und φ durch

$$(24) \quad \begin{cases} x = r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y = r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z = r \cos \vartheta \end{cases}$$

eingeführt. Dann fließt der induzierte Strom in der φ -Richtung und hat die Dichte

$$(25) \quad i_0 \cdot \sin \vartheta \text{ mit dem Höchstwert } i_0 \text{ auf } \vartheta = \pi/2$$

§ 9. Die von \mathfrak{S}^* auf die strömenden Elektronen im Mittel ausgeübte Kraft ist an einem Orte mit der Stromdichte i zu $[i \mathfrak{S}^*]$ proportional und erzeugt einen Querstrom. Das elek-

¹⁾ Vgl. L. Boltzmann, Kinet. Gastheor. I. § 19. S. 139. 1896.

trische Feld, das einen Strom von gleicher Richtung und Stärke erregen würde, sei

$$(26) \quad \mathfrak{E}' = P \cdot [i, \mathfrak{H}^*] = R [i, \mathfrak{H}]$$

R ist die „Hallkonstante“.¹⁾ Die nach ϑ und φ genommenen Komponenten von \mathfrak{E}' sind nach (25) und (26)

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}'_{\vartheta} &= R \cdot \mathfrak{H}_r \cdot i_0 \sin \vartheta \\ &= R \cdot \mathfrak{H}_x \cdot i_0 \sin^2 \vartheta \cos \vartheta + R \mathfrak{H}_z i_0 \sin \vartheta \cos \vartheta \\ \mathfrak{E}'_{\varphi} &= 0 \end{aligned}$$

Ein diesem Felde proportionaler Strom ist aber auf der Kugel, wie die Bildung der Divergenz von \mathfrak{E}' (ohne $\partial \mathfrak{E}'_r / \partial r$) lehrt:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{r \sin \vartheta} \left(\frac{\partial \mathfrak{E}'_{\varphi}}{\partial \varphi} + \sin \vartheta \frac{\partial \mathfrak{E}'_{\vartheta}}{\partial \vartheta} + \mathfrak{E}'_{\vartheta} \cos \vartheta \right) \\ &= \frac{R \cdot i_0}{r} \{ 3 \mathfrak{H}_x \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi + \mathfrak{H}_z (2 \cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta) \} \end{aligned}$$

nicht quellenfrei. Er führt daher zu Aufladungen, die ihn vermöge des von ihnen ausgehenden elektrostatischen Feldes \mathfrak{E} , noch bevor sie einen irgendwie merklichen Betrag erreicht haben, zu einem quellenfreien, dem Felde

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^s$$

proportionalen Strom ergänzen, wobei gleichzeitig

$$\mathfrak{E}_r = \mathfrak{E}'_r + \mathfrak{E}^s_r = 0$$

wird. Demnach verschwindet erstens die Quellstärke von \mathfrak{E} :

$$(27) \quad \frac{1}{\sin \vartheta} \left(\mathfrak{E}_{\vartheta} \cos \vartheta + \frac{\partial \mathfrak{E}_{\varphi}}{\partial \varphi} \right) + \frac{\partial \mathfrak{E}_{\vartheta}}{\partial \vartheta} = 0$$

Und zweitens ist die Wirbelstärke von \mathfrak{E} auf der Kugel gleich der Wirbelstärke von \mathfrak{E}' :

$$(28) \quad \frac{1}{\sin \vartheta} \left(\frac{\partial \mathfrak{E}_{\vartheta}}{\partial \varphi} - \mathfrak{E}_{\varphi} \cos \vartheta \right) - \frac{\partial \mathfrak{E}_{\varphi}}{\partial \vartheta} = - R i_0 \mathfrak{H}_x \sin \vartheta \sin \varphi$$

Die Gleichungen (27) und (28) werden erfüllt durch:

$$(29) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_{\vartheta} = \frac{i_0}{2} R \cdot \mathfrak{H}_x \cos \varphi \\ \mathfrak{E}_{\varphi} = - \frac{i_0}{2} R \cdot \mathfrak{H}_x \sin \varphi \cos \vartheta \end{cases}$$

Diese Lösung ist die einzige, da es ein auf der Kugel zugleich quellen- und wirbelfreies Vektorfeld nicht gibt.

1) Vgl. S. 129. Anm. 2.

Das durch (29) dargestellte Feld umkreist auf der Kugel, wie man leicht sieht, die y -Achse und zwar bei positivem R in positivem Sinne, und sein Betrag

$$(30) \quad |\mathfrak{E}| = \frac{j_0}{2} \cdot R \cdot \mathfrak{H}_\pi \sin(r y)$$

ist dem Abstand von dieser Achse überall proportional, d. h. es hat die gleiche Verteilung wie die induzierten Stromdichten und eine um $\pi/2$ im Sinne $z \rightarrow y$ gegen diese gedrehte Lage. Dadurch stellt sich auch die Entstehung des Querstroms, den \mathfrak{E} hervorruft als bloße Drehung der Achse des vorhandenen Stromes in der Richtung $z \rightarrow y$ dar. Diese anfängliche Bewegung stimmt überein mit einer Präzession der Stromachse um die Richtung von \mathfrak{H} in negativem Umlaufsinne, und da der Vorgang in jedem Augenblicke nur durch \mathfrak{H} und den gerade vorhandenen Strom bestimmt ist¹⁾, so bleibt diese Übereinstimmung dauernd bestehen. Die Stromstärke nimmt dabei natürlich infolge des Widerstandes allmählich ab.

Die Geschwindigkeit, mit welcher der Querstrom entsteht, und zugleich die Winkelgeschwindigkeit der Präzession werden begrenzt durch die Gegenwirkung der Selbstinduktion, die sich sehr leicht berechnen läßt.

Denn bei der angegebenen Verteilung von \mathfrak{E} ist das mit dem Querstrom entstehende magnetische Feld im Innern der Kugel gleichförmig und hat die Stärke

$$(31) \quad \frac{8\pi}{3c} b \cdot j_0$$

wenn b die Dicke der Kugelschale und j_0 die größte Dichte des Querstroms ist. Für das Gegenfeld der Selbstinduktion ergibt sich hieraus der Betrag

$$(31a) \quad \frac{4\pi}{3c^2} \cdot a \cdot b \sin(r, y) \frac{dj_0}{dt}$$

Es hält dem erregenden Felde \mathfrak{E} nach (30) das Gleichgewicht, wenn

1) Vorausgesetzt, daß die Wirkung von \mathfrak{H} nicht durch fortschreitende Abweichung der Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen von der ursprünglichen Form mit der Zeit verändert wird. Doch ist das bei der Langsamkeit der Präzession, vgl. das Folgende, nicht zu erwarten.

$$(32) \quad \frac{1}{i_0} \cdot \frac{dj_0}{dt} = \frac{3c^2}{8\pi} \cdot \frac{R \cdot \mathfrak{H}_x}{a \cdot b}$$

ist. Dies ist der Betrag der Winkelgeschwindigkeit der Präzession um \mathfrak{H} .

§ 10. Soweit stimmt das Ergebnis mit dem von H. A. Lorentz angegebenen¹⁾ überein. Aber nach der hier vorgetragenen Theorie darf die Größe der Hallkonstanten R , die nach (32) die Winkelgeschwindigkeit der Präzession bestimmt, bei Supraleitern keineswegs so berechnet werden, wie es H. A. Lorentz tut, nämlich so, als ob der von \mathfrak{H}^* erzeugte Hallstrom im supraleitenden Stoffe nur denselben geringen Widerstand fände wie ein von einem elektrischen Felde getriebener Strom.

Während nämlich ein elektrisches Feld allen Elektronen dieselbe Zusatzgeschwindigkeit erteilt und so eine Strömung erzeugt, deren Geschwindigkeitsverteilung dieselbe ist wie bei einer zufällig ohne E.M.K. entstandenen Strömung, vgl. § 1, so beschleunigt ein magnetisches Feld die Elektronen jedes Geschwindigkeitsbereichs in besonderer Richtung und Stärke und trennt, sofern $i \neq 0$ ist, schnellere Elektronen räumlich von langsameren (v. Ettingshausen-Effekt). Daraus folgt, daß die in § 2 aufgestellte Bedingung für das dauernde Beharren eines zufällig entstandenen Elektronenstroms zwar ohne weiteres auch für einen elektrisch erzeugten Strom gilt, dagegen durchaus nicht anwendbar ist auf den magnetisch erregten Querstrom. Vielmehr ist anzunehmen, daß dieser Strom sich selbst überlassen, ebenso schnell gebremst wird wie im Mittel die einzelnen den verschiedenen Geschwindigkeitsbereichen zugehörenden Elektronenscharen. Die mittlere Weglänge einer solchen Schar (bis zum Stillstande ihres Schwerpunktes) kann aber augenscheinlich nicht von höherer Größenordnung sein als der Abstand benachbarter Atome, selbst wenn, wie z. B. bei Supraleitfähigkeit neben der Hemmung durch die Kraftfelder der Atome und andern Elektronen, die schon durch Ablenkung zustande kommt, die Bremswirkung der Elektronenbindungen nicht ins Gewicht fällt.

1) H. A. Lorentz, a. a. O. (vgl. Einleitung) Gleichung (3). Lorentz schreibt μ für $\frac{R}{2\pi b}$ und λ für $\frac{b}{\sigma}$.

Es wird daher der Quotient

$$(33) \quad \frac{P}{\sigma} = \frac{R}{\sigma} \cdot \frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}^*},$$

der nach (26) die Stärke des Hallstroms bei gegebenem innern Felde, \mathfrak{H}^* , (und gegebenem \mathfrak{z}) bestimmt, bei Eintritt der Supraleitfähigkeit nicht etwa ebenso ansteigen wie $1/\sigma$, sondern im supraleitenden Zustande des Metalls nahezu den gleichen Wert behalten wie in den nächstbenachbarten Zuständen meßbaren Widerstandes, wo der mittlere Weg der freien Elektronen zwischen zwei Bindungen schon lang, verglichen mit dem Atomabstande, ist.

§ 11. Hiernach läßt sich auch zahlenmäßig R bei Supraleitern und damit die Präzessionsgeschwindigkeit (32) begrenzen mittels Messungen, die K. Onnes und K. Hof an Blei bei $4,25^\circ$ in Magnetfeldern ausgeführt haben, die stark genug (> 600 Gauss) waren, um gewöhnlichen Widerstand hervorzu-rufen. Es wurde gefunden:

$$\text{Hallkonstante}^1) < 2 \cdot 10^{-5}/c^2$$

$$\text{und spezifischer Widerstand}^2) > 2 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_0$$

beide bei 1000 Gauss, d. h.

$$\frac{R}{\sigma} < \frac{10^{-1}}{c^2 \cdot \sigma_0}$$

Geht man durch Erniedrigung von \mathfrak{H} zur Supraleitfähigkeit über, so könnte sich R/σ nach (33) und dem Gesagten in starkem Maße nur zusammen mit $\mathfrak{H}^*/\mathfrak{H}$ ändern. Eine starke Zunahme des Betrags von $\mathfrak{H}^*/\mathfrak{H}$ bei kleiner werdendem \mathfrak{H} ist aber nicht anzunehmen. So kann für die betrachtete supra-leitende Hohlkugel ($T = 4,2^\circ$)

$$(34) \quad R \lesssim \frac{10^{-1} \cdot \sigma}{c^2 \cdot \sigma_0}$$

1) Kamerlingh Onnes u. K. Hof, Comm 142b. S. 18. Es ist dort noch angegeben (in el.-mag. Maß und daher ohne den oben zugefügten Nenner c^2): $R < 6 \cdot 10^{-5}$ bei 300 Gauss, $R = 0,8 \cdot 10^{-5}$ bei 5000 Gauss und $R = 1,8 \cdot 10^{-5}$ bei 11300 Gauss. Bei Supraleitfähigkeit, unter 600 Gauss, konnte, wie ebendort S. 17 angegen ist, überhaupt kein Halleffekt beobachtet werden.

2) Kamerlingh Onnes, Comm. 139f. § 3. Fig. 3 u. § 2 Fig. 1. Das Blei ist anderer Herkunft als das, an dem R gemessen ist.

gesetzt werden. Hiermit ergibt sich für die Winkelgeschwindigkeit (32) der Präzession:

$$(35) \quad \frac{1}{i_0} \frac{dj_0}{dt} \lesssim \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{10^{-1} \cdot \sigma}{ab\sigma_0} \cdot \mathfrak{H}_z$$

Setzt man die angegebenen Werte von σ/σ_0 , a , b [Gleich. (22) und § 8] und für \mathfrak{H}_z den höchsten Wert, 600 Gauss, den H bei Supraleitfähigkeit überhaupt haben kann, hier ein, so findet man als Winkel der in den ersten 10 Stunden¹⁾ eingetretenen Drehung:

$$(36) \quad \alpha = 7,2 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{i_0} \frac{dj_0}{dt} \lesssim 4,5 \cdot 10^{-7}$$

Das Drehmoment um die Aufhängerichtung y , das \mathfrak{H} auf die Kugel ausübt, ändert sich dabei sogar nur um den Bruchteil

$$(36a) \quad \frac{1}{2} \alpha^2 \lesssim 10^{-13},$$

während $2 \cdot 10^{-4}$ nach den Beobachtungen noch zulässig wäre (vgl. § 8).

Soweit das Drehmoment in den ersten Stunden (oder auch Tagen) nach Einstellung der Kugel tatsächlich abnimmt, ist das nur auf das Schwächerwerden des Hauptstromes zurückzuführen. Die Geschwindigkeit seiner Abnahme berechnet man leicht aus (31) und (31a), mit j_0 statt j , zu:

$$(37) \quad -\frac{1}{i_0} \frac{di_0}{dt} = \frac{3\sigma c^2}{8\pi ab} \leq 4,17 \cdot 10^{-8}$$

Bei dem Ring allein würde nach § 7 (letzte Gleichung) der Strom nur um $2,2 \cdot 10^{-8}$ in der Sekunde abnehmen. Im beobachteten Systeme Kugel-Ring wird die Abnahme beider Ströme durch gegenseitige Induktion verlangsamt.

So mag das dem Produkt der Ströme proportionale Drehmoment kaum schneller abnehmen als i_0 nach (37). Immerhin ergibt (37) für eine Stunde als äußersten Wert $15 \cdot 10^{-6}$ mit $\sigma = \sigma_0 \cdot 10^{-12}$. Damit ist die nach Tuyn, a. a. O. (vgl. Einleitung) durch die Messungen gesetzte Schranke $2 \cdot 10^{-5}$ schon erheblich überschritten. Man hätte hiernach den spezifischen Widerstand von Blei bei $4,2^\circ$ durch:

$$(38) \quad \sigma \leq \frac{2}{15} \cdot 10^{-12} \sigma_0 = 1,3 \cdot 10^{-13} \sigma_0$$

zu begrenzen.

1) Nachher begann ein starker Abfall des Drehmoments. Vgl. Tuyn, a. a. O., S. 128.

Je kleiner übrigens σ wird, um so weiter tritt die Änderung des Drehmoments durch Drehung der Stromachse, die nach (35), (36) und (36a) zu σ^2 proportional ist, in den Hintergrund.

Durch das in diesem Abschnitte Ausgeführte ist offensichtlich zugleich das an supraleitendem Blei und Zinn beobachtete Verschwinden¹⁾ des gewöhnlichen Halleffekts erklärt.

1) Kamerlingh Onnes u. K. Hof, Comm. 142b, S. 17.

Königsberg i. Pr., den 1. April 1926.

(Eingegangen 5. April 1925)

2. Über die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche von Quecksilber¹⁾; von Alfons Bühl

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

Das Bestehen elektrischer Doppelschichten an freien Körperoberflächen, ohne Berührung mit einem anderen Körper, wurde zum erstenmal bei dem Wasserfalleffekt²⁾ erkannt. Im Jahre 1910 hat dann Hr. Lenard darauf hingewiesen³⁾ und 1914 ausführlich begründet⁴⁾, daß die wirksame elektrische Doppelschicht dabei ganz in der Flüssigkeit liegt, wobei die äußerste Flüssigkeitsoberfläche stets negativ geladen ist. Hr. Lenard nimmt an, daß die Moleküle der Oberschicht unter der Wirkung der einseitigen Molekularkräfte verzerrt sind, so daß ihre mit großer Masse begabten, positiven Teile mehr als die negativen ins Innere der Flüssigkeit gezogen werden. In dem so entstandenen Feld wird ein Übergang freier Elektronen angenommen, wodurch überschüssige negative Ladungen an der Oberfläche entstehen, die durch geeignete, tangentielle Kräfte, z. B. beim Auftreffen eines Wasserstrahles auf ein Hindernis, beim Zerstäuben oder beim Sprudeln als negativ geladene Wasserteilchen mechanisch abgetrennt werden können. Letztere werden als Elektrizitätsträger in Luft oder Gas beobachtbar und meßbar. Werden aus der zerstäubten Doppelschicht schnell genug tiefer liegende Schichten herausgerissen, so können dieselben auch positive Ladungen tragen.⁵⁾ Auch Influenzwirkung kann solche erzeugen.⁶⁾ Jedoch überwiegen bei reinem Wasser stets die negativen Träger.

1) Auszug aus der Heidelberger Dissertation vom 31. Juli 1925.

2) P. Lenard, Wied. Ann. 46. S. 584. 1892.

3) P. Lenard, Sitzungsber. Heidelberger Akad. 1910. A. 18.

4) P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1914. A. 27—29; auch Ann. d. Phys. 47. S. 463. 1915.

5) W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

6) P. Lenard, Probl. kompl. Mol. II. S. 85. 1914 u. W. Busse, a. a. O.

Salzlösungen sind ebenfalls bereits eingehend untersucht und deren Oberflächenbeschaffenheit dadurch erschlossen.¹⁾

Über das Quecksilber liegt in dieser Hinsicht eine erste ausführliche Arbeit von Hrn. A. Becker vor.²⁾ Es wurde das Auffallen von Quecksilber sowohl auf Eisen und einige andere feste Metalle als auch auf Quecksilber in den drei Gasen Luft, H_2 und CO_2 untersucht und die Beobachtung schließlich auf die Amalgame von Zn, Sn und Ag ausgedehnt. Hr. Becker fand bei den entstehenden Trägern an reinem Quecksilber stets beide Vorzeichen, wobei der Fall auf Eisen mehr das positive, der Fall auf Quecksilber mehr das negative Vorzeichen begünstigte. Die Natur des Gases ergab gewisse Unterschiede, indem der Wasserstoff in allen Fällen das Auftreten des positiven Zeichens begünstigte, während die Kohlensäure beim Quecksilberfall auf Quecksilber überwiegend negative Träger lieferte. Die Reinheit des Quecksilbers hatte großen Einfluß auf die Ergebnisse, was aus besonderen Destillationsversuchen und den Beobachtungen an Amalgamen in H_2 und CO_2 erkannt wurde. Die Amalgamversuche waren durch die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe zu deuten.

Während diese Arbeit noch von Annahme einer Doppelschicht Metall-Gas ausging, stand Hrn. E. Duhme³⁾ bereits die neue Deutung Hrn. Lenards zur Verfügung. Hr. Duhme untersucht die Aufladungen bei Sprudeleffekt, allerdings nur als Gesamtladung ohne Rücksicht auf vielleicht gleichzeitig vorhandene positive und negative Träger. Er findet dabei, daß sich alle benutzten Gase (H_2 , N_2 , CO_2 , O_2 , NH_4) qualitativ gleich verhalten: Die Gasladung ist bei reinem Hg positiv, bei Zusatz von nur 10^{-9} Teilen eines unedlen Metalles negativ. Die Stellung des Metalles in der Spannungsreihe bestimmt seine Wirkung. Versuche beim Zerstäuben von Quecksilber stehen im Einklang mit den Ergebnissen bei der Sprudelwirkung.

1) W. Busse, a. a. O.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 29. S. 909. 1909 u. 31. S. 98 1910. Vgl. auch dessen Bericht über das Gesamtgebiet, Jahrb. d. Radioakt. 9. S. 52. 1912.

3) E. Duhme, Diss. Göttingen 1922 u. A. Coehn u. E. Duhme, Ztschr. f. Physik 27. S. 358. 1924. (Die Dissertation erschien, als die vorliegende Untersuchung bereits begonnen war.)

Die unmittelbarste und wichtigste Folgerung aus der Lenardschen Vorstellung über Flüssigkeitsoberflächen ist die, daß die durch mechanische Trennung der Doppelschicht entstehenden Elektrizitätsträger keine Gasmoleküle, sondern kleinste Flüssigkeitsteilchen sind. Den experimentellen Beleg dafür brachten, abgesehen von der Größe der Träger, die Gasmolekülkomplexe unwahrscheinlich machte, vor allem Versuche bei dem Wasserfalleffekt an Kochsalzlösung, wo sich die Träger als flammenfärbend, also Natrium-haltig, erwiesen.¹⁾ Hr. Aselmann nimmt allerdings an, daß diese Na-haltigen Träger nur eine untergeordnete Rolle spielen, hält also noch an der alten Vorstellung fest, daß in der Hauptsache Gasmolekülkomplexe als Träger auftreten. Nach Hrn. Busses²⁾ Untersuchung ist jedoch als gesichert anzunehmen, daß gar keine Gasträger gebildet werden.

Die Träger der Quecksilberfallelektrizität sind bisher auf ihre Natur nur sehr wenig untersucht. Hr. Becker nimmt noch Gasträger an, stellt allerdings durch Schwärzung von Blattgold fest, daß geladener Quecksilberstaub mitgeführt wird, was nach damaliger Auffassung wie bei Hrn. Aselmann als Begleiterscheinung genommen wurde, wie es in der Tat vorkommen muß, daß Gasträger, wenn solche vorhanden sind, sich an die kleineren Quecksilbertropfen anlagern. Die Frage, ob Gasträger überhaupt vorhanden sind, ist damit nicht entschieden.

Auch die neuere Arbeit Hrn. Duhmes geht darauf nicht ein, sondern mißt nur einerseits die „Gasladung“, ohne Rücksicht sowohl auf etwaiges Vorhandensein verschieden geladener Träger als auch auf deren Natur, andererseits untersucht er die Ladung des „sichtbaren Quecksilberstaubes“ und stellt fest, daß sie mit derjenigen des Gases übereinstimmt.

Die vorliegende Arbeit wollte daher unter den genannten Gesichtspunkten die Quecksilberoberfläche untersuchen. Es ergab sich dabei, daß der metallische Charakter ganz neuartige Verhältnisse an der Oberfläche schafft, deren experimentelles Studium teilweise neue Wege einschlagen mußte, dann aber

1) E. Aselmann, Ann. d. Phys. 19. S. 960. 1906.

2) a. a. O.

wertvolle Schlüsse auf die dort wirksamen Vorgänge und Zustände erlaubte. Man erkennt aus den hier mitzuteilenden Versuchen, daß die Elektronenatmosphäre¹⁾ an der Oberfläche von reinem, frischem Quecksilber, wenn überhaupt bestehend, als äußerst schwach angenommen werden muß (38), daß aber die berührenden Gase (39ff.) sowohl, als auch geringe Spuren von Fremdmetallen (43) einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Ausbildung derselben haben.²⁾

Die hier studierten Erscheinungen der Gaselektrisierung durch Quecksilber bieten somit einen neuen Weg zur Untersuchung der Elektronenatmosphäre an flüssigen Metallen, vor allem auch zur Untersuchung der zeitlichen Ausbildung derselben, wobei die natürlichen Verhältnisse, ohne Entstellung durch eine dicht herangebrachte Gegenelektrode und durch ein künstlich angelegtes Feld, besser hervortreten dürften, als bei den bisherigen Untersuchungen mittels Elektrizitätsübergang zwischen nahen Elektroden (vgl. 38). Ferner erlauben die Versuche eine Verfeinerung unserer Kenntnis von der Elektronenbefreiung durch Nähewirkung, insbesondere an der Oberfläche flüssiger Metalle (38).

Die Versuche erstrecken sich auf die Trägerbildung beim Zerstäuben, beim Sprudeln von Quecksilber und beim Auf-
fallen von Quecksilberstrahlen auf ein Hindernis. In allen Fällen wurde die „Gasladung“ untersucht, d. h. die im Gase feststellbaren Ladungen nach Vorzeichen und gegenseitigem Verhältnis bestimmt, sowie die Trägergröße ermittelt. Variation der Versuchsbedingungen gab dann deren Abhängigkeit von der Reinheit des Quecksilbers, von dem umgebenden Gas, vom Hindernis, auf das die Tropfen auffielen, und vom Alter der Quecksilberoberfläche. Auch Amalgame wurden untersucht.

1) Der einwandfreie Nachweis des Bestehens einer Elektronenatmosphäre an Metalloberflächen unter gewissen Umständen (vgl. 38) ist den Arbeiten von G. Hoffmann u. F. Rother zu danken. (G. Hoffmann, Verhandl. d. deutschen Phys. Ges. 12. S. 880. 1910 u. Ztschr. f. Physik 4. S. 363. 1921; F. Rother, Ann. d. Phys. 44. S. 1238. 1914.)

2) Eine Zusammenfassung der schon aus Hrn. Beckers Arbeiten erbrachten Kenntnis über den Einfluß von Gasen und der Reinheit des Quecksilbers findet sich bei P. Lenard, Probleme komplex. Moleküle, III., S. 26. 1914 (auch Ann. d. Phys. 47. S. 522. 1915).

Der experimentelle Teil enthält die Beschreibung dieser Versuche. Daran anschließend wird aus den Ergebnissen eine Vorstellung zur Deutung aller Einzeltatsachen entwickelt, die geeignet sein dürfte, das ganze Gebiet der Gaselektrisierung an flüssigen Metalloberflächen in einfacher Weise zu deuten und den Anschluß an andere Erscheinungen zu ermöglichen.

I. Trägerbildung beim Zerstäuben von Quecksilber.

1. Versuchsordnung: Die Versuche wurden mit einem gewöhnlichen Zerstäuber gemacht, der sich als sehr wirksam erwies (Fig. 1). Das Steigröhrchen ragte etwa 5 mm aus dem Quecksilber heraus. Um das Quecksilber zu heben und zu

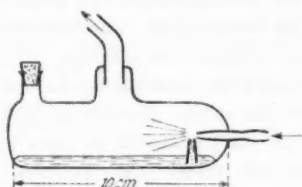


Fig. 1.

zerstäuben, mußten mindestens 120 cm^3 Luft in der Sek. hindurchgeblasen oder -gesogen werden. Das entsprach einer Geschwindigkeit des Luftstromes an der Sprühstelle von 86 m/sec .

Zur Messung der auftretenden Gasladung diente ein Zylinderkondensator Beckerscher Konstruktion¹⁾, der mit einem 10 cm langen Zwischenrohr von 2 cm Weite an den Zerstäuber angesetzt war. Die Innenelektrode war mit einem Binant-Elektrometer verbunden, dessen Empfindlichkeit $0,8 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalenteil betrug.

Wenn die am Zylinderkondensator angelegte Spannung genügend hoch gewählt wird, so daß alle zum Kondensator gelangenden Träger abgefangen werden, gibt (unter Voraussetzung einfach geladener Träger) die Größe des Elektrometersausschlages ein Maß für die Trägermenge, die während der Messung den ersten passierte.

1) A. Becker, Ztschr. f. Instrumentenkunde 1909. S. 258.

2. Gase: Die zum Zerstäuben verwendete Druckluft (0,2 bis 0,3 Atm.) entstammte der Hausleitung. Sie wurde durch ein fein arbeitendes Drosselventil reguliert. Dahinter war ein Wattefilter, dessen Messinghülse geerdet war, eingeschaltet, um Staub- und Ölsuren und etwa vorhandene Träger abzufangen. Dann wurde die Luft durch Chlorcalcium flüchtig getrocknet, und schließlich in einem U-Rohr mit CO_2 -Schnee und Alkohol oder mit flüssiger Luft zur Erzielung voller Reinheit gekühlt. Vorteilhafter war noch die Verwendung von Saugluft, welche mittels Wasserstrahlpumpe dem Freien entnommen und in gleicher Weise gereinigt wurde. Außerdem wurden CO_2 , H_2 , O_2 und N_2 benutzt, die den üblichen Bomben entnommen wurden und dieselbe Reinigungsanlage passierten. Ein Rotamesser erlaubte die sekundlich durchströmende Luft- bzw. Gasmenge auf 1 v. H. genau zu messen.

Größte Gasreinheit ist wesentlich, da das Quecksilber mit sehr großen Mengen in innige Berührung kommt. Der ganze Quecksilbervorrat (20 cm³) passiert in etwa 2 Minuten einmal das Steigrohr, während dieser Zeit strömen 16600 cm³ Gas über die Sprühstelle, das ist nahezu das 1000fache Volumen des Quecksilbers. Es sind deutliche Anzeichen dafür vorhanden, daß selbst reines Quecksilber unter diesen Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich in geringem Maße in Luft oxydiert. Wegen dieser großen Empfindlichkeit sind Gase, die den käuflichen Bomben entnommen sind, wenig geeignet. Eine besondere Herstellung im Laboratorium war aber ausgeschlossen, da wegen der zum Zerstäuben nötigen großen Gasgeschwindigkeit genügende Mengen nicht ohne weiteres erzeugt werden konnten. Die wichtigsten Versuche wurden daher mit Saugluft ausgeführt.

3. Quecksilber: Die Reinheit des Quecksilbers ist von ganz besonderer Wichtigkeit, wie bereits Hr. Becker (a. a. O.) fand. Es wurde zunächst durch Schreibpapier mehrmals filtriert, mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol und destilliertem Wasser mehrmals gewaschen und dann im Vakuum dreimal destilliert, wobei durch eine besondere Form des Destillierapparates ein Überspritzen von Tropfen gänzlich vermieden war.¹⁾

¹⁾ Die Reinigung ist also fast die gleiche, wie bei Hrn. Duhme (vgl. dessen Diss.).

Ladung und Größe der Träger

4. Es zeigt sich, daß fast nur positiv geladene Träger auftreten, besonders, wenn das Quecksilber sehr rein ist.¹⁾ Eine Reihe mit verschieden reinem Hg ergab folgendes: (Tab. 1) Die negativen Ladungen verschwinden also mit zunehmender Reinheit immer mehr. Bei reinstem Hg liegen die Ausschläge im Bereich der Beobachtungsfehler. Die in Tab. 1 enthaltenen Werte sind Mittelwerte aus einer Reihe zusammenhängender Beobachtungen.

Tabelle 1

1 Skalenteil = $0,8 \cdot 10^{-8}$ Volt. Durchströmende Luftmenge $Q = 150 \text{ cm}^3/\text{sec}$

	Skalt./Min.	
Hg, blanke Oberfläche, hinterläßt auf Papier keinen Rückstand	+ 428	- 18,2
dasselbe Hg, in verdünnter Salpetersäure und Kalilauge gewaschen	386	8,2
" " 1 mal destilliert	520	3,0
" " 2 mal "	470	1,6
" " 3 mal "	510	0,7
	380	0,2
	410	0,3

5. Das Auftreten nur positiver Träger gibt ein feines Prüfmittel auf die Reinheit von Quecksilber, die im weiteren Verlauf der Arbeit auch stets angewandt wurde. Sobald die negativen Ausschläge weniger als 0,002 der positiven betrug, wurden das Quecksilber als rein betrachtet. Die Prüfung ist in der Tat eine recht genaue.

Es seien hier zum Vergleich einige andere Methoden zur Prüfung der Reinheit des Quecksilbers erwähnt. Nach C. Michaelis²⁾ geben $7 \cdot 10^{-6}$ Teile Zn-Zusatz eine eben erkennbare Änderung der Leitfähigkeit von 0,0001 des Wertes für reines Hg. G. A. Hullet³⁾ bestimmt die E.M.K. einer Kette Hg/Elektrolyt/Zn und findet, daß 10^{-8} Teile Zn-Gehalt des Hg

1) Das fast völlige Fehlen negativer Träger zeigte auch das Wattlefilter an, indem es gerade so viel Aufladung ergab, wie der Zylinderkondensator, obwohl man hier nur die Differenz der beiden etwa vorhandenen Ladungen mißt.

2) C. Michaelis, Diss. Berlin 1883.

3) G. A. Hullet, Ztschr. f. phys. Chemie 33. S. 611. 1900.

dieselbe um 6 Millivolt erniedrigen. Nach 20 Minuten ist die Wirkung verschwunden, das Hg ist ausgeschieden.

An Empfindlichkeit dürfte die benutzte Methode an erster Stelle stehen. Es konnten noch 10^{-11} Teile Zn an einer deutlichen Steigerung der negativen Trägermengen festgestellt werden (vgl. 34).

6. Um aus den Messungen am Zylinderkondensator die Wanderungsgeschwindigkeit zu berechnen, wurde die Formel von Hrn. Becker¹⁾, die auf die ungleiche Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt des Zylinderkondensators Rücksicht nimmt, benutzt. Es sei V_a die außen angelegte Spannung, Q die Gasmenge in der Sekunde, ω die Wanderungsgeschwindigkeit, L die Kondensatorlänge, r_a und r_i die Radien der Außen- und Innenelektrode, so ist

$$1) \quad V_a = \frac{Q}{2\pi\omega L} \ln \frac{r_a}{r_i}.$$

Zur Berechnung der Trägergröße aus der Wanderungsgeschwindigkeit diene die Formel Hrn. Lenards.²⁾

Es bedeute:

K die auf den Träger wirkende Kraft in Dyn.

D die Dichte des Gases.

W die gaskinetische Molekulargeschwindigkeit.

s die Radiensumme von Träger und Gasmolekül.

$\mu = \frac{m_T}{m_T + m_0}$, wo m_T die Masse des Trägers und m_0 die des Gasmoleküls ist.

Dann ist:

$$(2) \quad \omega = \frac{K}{D \cdot s^3 \cdot W \cdot \pi} \cdot \frac{\mu + (1 - \mu) \frac{4}{\pi}}{\sqrt{\mu}} \cdot \frac{3}{3 + \mu}.$$

Für Träger von hinreichend großer Masse, wie sie in unserem Falle vorliegen, wird $\mu = 1$, dann wird

$$(2a) \quad \omega = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{K}{D \cdot s^3 \cdot W}.$$

Die Kraft ist die durch das Einheitsfeld auf das Elementarquant ausgeübte Kraft und ist gleich $\frac{1}{60,5} \cdot 10^{-10}$ Dyn.

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 31. S. 98. 1910.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 665. 1920. Vgl. auch den Bericht von H. F. Mayer, Jahrb. d. Radioakt. 18. S. 201. 1921.

7. Fig. 2 stellt zwei gemessene Kurven dar. Man findet daraus die unteren und oberen Grenzen der Wanderungsgeschwindigkeit, indem man in der Formel (1) für V_a den Wert einsetzt, bei dem die Krümmung der Kurve beginnt, bzw.

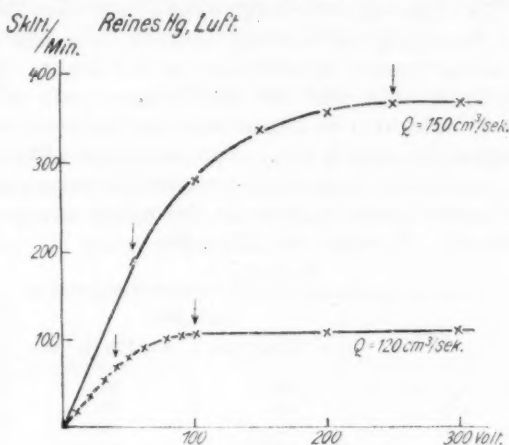


Fig. 2.

aufhört, es folgt so für $Q = 120 \text{ cm}^3/\text{sec.}$ ω zwischen $6,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ und $2,75 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$.

Variierte Gasgeschwindigkeit ergibt nicht nur Änderung der Gesamtträgermenge, sondern auch der Größenbereiche der Träger (Fig. 2). Die Ergebnisse aus einer größeren Reihe von Beobachtungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

	Luft					CO ₂	H ₂	N ₂	
$Q =$	120	127	130	140	150	95	530	140	cm ³ /sec
ω_{\min}	2,75	2,2	1,08	0,73	0,62	0,25	2,1	0,62	$10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
ω_{\max}	6,2	6,6	5,4	5,8	6,2	1,75	45	6,1	
s_{\min}	34	32,5	36	35	34	57	25	34	10^{-8} cm
s_{\max}	51	56	80	98	106	150	115	110	

Während also die kleinsten gemessenen Träger immer von nahezu derselben Größe sind, verschiebt sich die obere

Grenze der Trägergröße mit zunehmender Heftigkeit des Zerstäubens nach höheren Werten. Der durch die Steigerung der Gasgeschwindigkeit veränderte Abreißvorgang erschwert jedoch eine befriedigende Deutung.

8. Die Änderung der Trägermengen mit der Zeit, die zwischen Erzeugung und Messung verstrich, war sehr gering, so daß sie fast immer vernachlässigt werden konnte. Verlust durch Rekombination tritt bei dem Vorhandensein nur einer Trägersorte nicht ein, es können also nur Diffusionsvorgänge die Trägermenge vermindern. Zur besonderen Ermittlung wurden verschieden lange Wege zwischen Erzeugungsort und Meßkondensator geschaltet und die Gesamtträgermenge jedesmal bestimmt. Es ergab sich folgendes:

Tabelle 3

Zeit	Skalt./Min	
	$Q = 150 \text{ cm}^3/\text{sec}$	$Q = 120 \text{ cm}^3/\text{sec}$
0,17 sec	694	84
1,06 "	492	30
2,40 "	488	28
30 "	88	12
5 Min.	76	

Die ersten drei Werte waren erhalten bei verschieden langen, dazwischen geschalteten Glasrohren, wobei die Zeit aus Länge und Querschnitt derselben und sekundlich durchströmender Gasmenge berechnet wurde, die beiden letzten dadurch, daß die Träger in eine 10 Literflasche geblasen und nach einer halben bzw. nach fünf Minuten zum Kondensator gesaugt wurden. Diese Zeitangaben sind natürlich nur sehr angenähert richtig, aber sie zeigen doch, daß sich die Träger sehr lange in meßbarer Menge erhalten. Bei geringerer Sprühstärke ($120 \text{ cm}^3/\text{sec}$), wo die Trägerdichte geringer ist, sind auch die Verluste kleiner (Tab. 3). Die Verluste durch Diffusion sind also außerordentlich gering, was nur durch die Größe der Träger erklärbar ist. Die Ergebnisse aus (7) werden dadurch bestätigt.

Zusammenfassend ergibt sich in Übereinstimmung mit Hrn. A. Becker (a. a. O.) folgendes:

Bei ganz frischem, durch reine Luft zerstäubtem Quecksilber liegen die Werte für die kleinsten Trägerradien bei etwa

$30 \cdot 10^{-8}$ cm, die obere Grenze wächst mit zunehmender Heftigkeit des Zerstäubens von $50 \cdot 10^{-8}$ cm auf $100 \cdot 10^{-8}$ cm. In anderen Gasen findet man etwas abweichende Zahlen, doch dürfte dies hauptsächlich auf die große Schwierigkeit der Einhaltung reiner Versuchsbedingungen bei den großen, erforderlichen Gasmengen zurückzuführen sein.

Die Natur der Träger

a) Spektroskopische Untersuchung

9. Einem chemischen Nachweis der Hg-Natur der Träger steht die geringe Empfindlichkeit solcher Methoden im Wege. Ein Nachweis durch Schwarzfärbung von Blattgold gelingt auch nur bei größeren Tröpfchen.

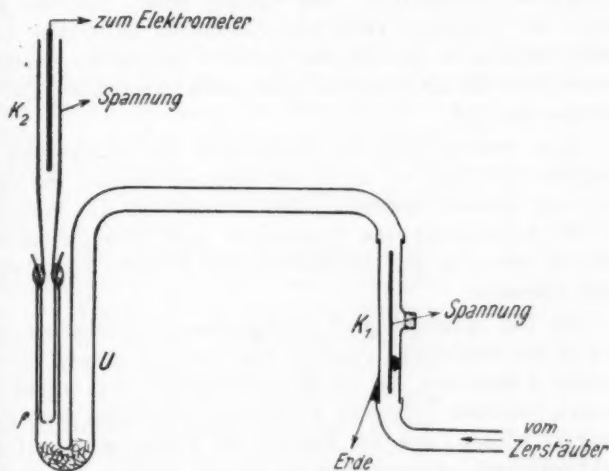


Fig. 3

Es wurde daher ein spektroskopischer Nachweis versucht. Jedoch ist die Sichtbarmachung der Hg-Linien bei so kleinen Mengen, wie sie hier vorkommen, sehr schwierig. Schließlich gelang der Nachweis der Hg-Linien mit folgender Anordnung (Fig. 3). Von dem Zerstäuber gelangte die Luft zunächst zu dem einfachen Zylinderkondensator K_1 . Durch die Vertikalstellung war möglichst vermieden, daß Spritzer zur weiteren

Grenze der Trägergröße mit zunehmender Heftigkeit des Zerstäubens nach höheren Werten. Der durch die Steigerung der Gasgeschwindigkeit veränderte Abreißvorgang erschwert jedoch eine befriedigende Deutung.

8. Die Änderung der Trägermengen mit der Zeit, die zwischen Erzeugung und Messung verstrich, war sehr gering, so daß sie fast immer vernachlässigt werden konnte. Verlust durch Rekombination tritt bei dem Vorhandensein nur einer Trägersorte nicht ein, es können also nur Diffusionsvorgänge die Trägermenge vermindern. Zur besonderen Ermittlung wurden verschieden lange Wege zwischen Erzeugungsort und Meßkondensator geschaltet und die Gesamtträgermenge jedesmal bestimmt. Es ergab sich folgendes:

Tabelle 3

Zeit	Skalt./Min	
	$Q = 150 \text{ cm}^3/\text{sec}$	$Q = 120 \text{ cm}^3/\text{sec}$
0,17 sec	694	34
1,06 "	492	30
2,40 "	488	28
30 "	88	12
5 Min.	76	

Die ersten drei Werte waren erhalten bei verschieden langen, dazwischen geschalteten Glasrohren, wobei die Zeit aus Länge und Querschnitt derselben und sekundlich durchströmender Gasmenge berechnet wurde, die beiden letzten dadurch, daß die Träger in eine 10 Literflasche geblasen und nach einer halben bzw. nach fünf Minuten zum Kondensator gesaugt wurden. Diese Zeitangaben sind natürlich nur sehr angenähert richtig, aber sie zeigen doch, daß sich die Träger sehr lange in meßbarer Menge erhalten. Bei geringerer Sprühstärke ($120 \text{ cm}^3/\text{sec}$), wo die Trägerdichte geringer ist, sind auch die Verluste kleiner (Tab. 3). Die Verluste durch Diffusion sind also außerordentlich gering, was nur durch die Größe der Träger erklärbar ist. Die Ergebnisse aus (7) werden dadurch bestätigt.

Zusammenfassend ergibt sich in Übereinstimmung mit Hrn. A. Becker (a. a. O.) folgendes:

Bei ganz frischem, durch reine Luft zerstäubtem Quecksilber liegen die Werte für die kleinsten Trägerradien bei etwa

$30 \cdot 10^{-8}$ cm, die obere Grenze wächst mit zunehmender Heftigkeit des Zerstäubens von $50 \cdot 10^{-8}$ cm auf $100 \cdot 10^{-8}$ cm. In anderen Gasen findet man etwas abweichende Zahlen, doch dürfte dies hauptsächlich auf die große Schwierigkeit der Einhaltung reiner Versuchsbedingungen bei den großen, erforderlichen Gasmengen zurückzuführen sein.

Die Natur der Träger

a) Spektroskopische Untersuchung

9. Einem chemischen Nachweis der Hg-Natur der Träger steht die geringe Empfindlichkeit solcher Methoden im Wege. Ein Nachweis durch Schwarzfärbung von Blattgold gelingt auch nur bei größeren Tröpfchen.

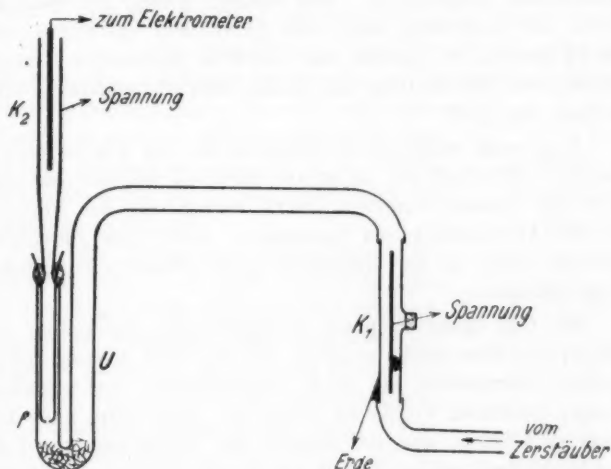


Fig. 3

Es wurde daher ein spektroskopischer Nachweis versucht. Jedoch ist die Sichtbarmachung der Hg-Linien bei so kleinen Mengen, wie sie hier vorkommen, sehr schwierig. Schließlich gelang der Nachweis der Hg-Linien mit folgender Anordnung (Fig. 3). Von dem Zerstäuber gelangte die Luft zunächst zu dem einfachen Zylinderkondensator K_1 . Durch die Vertikalstellung war möglichst vermieden, daß Spritzer zur weiteren

Apparatur gelangten. Die Luft durchströmte dann ein U-Rohr U aus Glas von 20 cm Schenkelhöhe und 2 cm Weite, in dessen unterem Teil sich gut ausgeglühte Kupferspäähne befanden. Etwa 5 cm über dem tiefsten Punkte war im linken Schenkel eine kleine Funkenstrecke f angebracht. Dann gelangte die Luft zu dem Meßkondensator K_2 .

Wenn man U mit flüssiger Luft kühlte, und der Zerstäuber in Betrieb war, blieb Quecksilber in U hängen. Nach 15 Minuten wurde der Luftstrom abgestellt, das Kältebad entfernt und das U-Rohr langsam mit der Bunsenflamme erwärmt. Blies man dann mit einem gelinden Luftstrom die sich bildenden Quecksilberdämpfe zur Funkenstrecke, so erschienen helle Hg-Linien. Das dauerte etwa 10 Minuten, dann war alles Quecksilber ausgetrieben. Der Versuch gelang jedesmal gut. Wenn der Luftstrom nicht zum Zerstäuben ausreichte, oder das Sprühgefäß so geneigt war, daß kein Quecksilber zerstäubt wurde, blieb die Hg-Linie aus, selbst nach einstündigem Durchströmen der Luft.

Legt man während des Sprühens an den Kondensator K_1 ein Feld (300 Volt) an, so ist die Hg-Linie nachher gar nicht oder nur schwach sichtbar. Ohne Anwendung des Vorfeldes ist die Anwesenheit von Quecksilber nach dem Zerstäuben mitunter schon an der Grünfärbung des Funkens mit bloßem Auge erkennbar.

10. Das spektroskopisch nachgewiesene Quecksilber war also in der Hauptsache geladen. Die Versuche müssen jedoch insofern überraschen, als bei Kochsalzlösungen stets erhebliche Mengen neutraler Tröpfchen auftreten.¹⁾ Man hätte auch hier erwarten können, daß der Einfluß der Feldanlegung auf die spektroskopisch nachweisbaren Hg-Mengen nicht so ausgeprägt wäre, zumal größere Teilchen auch viel Hg mitbringen werden. Es ist folglich nach den Versuchen anzunehmen, daß nur ganz wenig neutrale Tröpfchen abgerissen werden.

Bei hinreichend großen neutralen Tröpfchen wäre möglich, daß sie ebenfalls, und zwar durch Influenz in dem inhomogenen, radialen Feld abgefangen werden. Das Vorhandensein solch

1) W. Busse, a. a. O.

großer Tröpfchen¹⁾ in dem Luftstrom ist jedoch unwahrscheinlich, da sich dann an der Innenelektrode so viel Quecksilber ansammeln müßte, daß es dort nachweisbar würde. Ein solcher Nachweis gelang jedoch nicht.

Durch Verwendung nicht ganz trockener Luft erreicht man, daß die Wirkung durch Schneebildung im U-Rohr allmählich besser wird und mehr Träger abgefangen werden.

Es ist also gelungen, spektroskopisch festzustellen, daß wenigstens ein Teil der Träger aus Quecksilber besteht. Da sich aber alle vorkommenden Trägergrößen kontinuierlich zwischen zwei Grenzwerten verteilen (7), also nicht etwa zwei Klassen von Trägergrößen vorliegen, darf man wohl schließen, daß tatsächlich alle Träger aus Quecksilber bestehen.

b) Das Verhalten der Träger in stark gekühlten Metallrohren

11. Die in (10) beschriebenen Versuche mit dem gekühlten U-Rohr hatten die Frage aufgeworfen, ob es nicht möglich sei, ohne die Filterwirkung des sich bildenden Schnees in solchen Kühlrohren die Träger gänzlich abzufangen. Es sind dann Unterschiede im Verhalten je nach der Natur der Träger zu erwarten.²⁾

Da die Strömungsgeschwindigkeit der trägerführenden Luft groß sein muß, um auf dem Weg zum Meßkondensator Diffusionsverluste zu vermeiden, waren besonders gut wirkende Kühlrohre nötig. Als günstig erwies sich die in Fig. 4 dargestellte Form. Die Kühlrohre bestanden aus einem System von 4 Messingrohren, von denen je ein engeres von 16 mm Durchmesser von einem weiteren von 22 mm Durchmesser umgeben

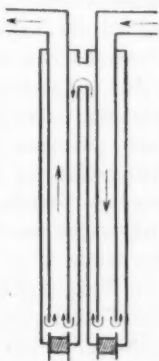


Fig. 4

1) Berechnet man die Größe der neutralen Hg-Tröpfchen, die durch Influenzwirkung einer punktförmigen Ladung (1 el. stat. Einheit) mit einer Kraft angezogen werden, die gerade einen einfach geladenen Träger vortäuschen könnte, so ergibt sich (für den fraglichen Abstand) ein Radius von $R = 10^{-3}$ cm. (Die benutzten Formeln nach G. Adler, Sitzber. d. Wiener Akad. II. 1887.) Im Zylinderkondensator, dessen Felddivergenz noch geringer ist, müßte R noch größer sein.

2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 50. S. 472. 1916.

war. Die zu kühlende Luft trat in der aus der Figur ersichtlichen Weise oben in das engere Rohr ein und strömte unten durch eine Anzahl Öffnungen in den Mantelraum. Von da gelangte sie durch ein kurzes Zwischenstück zum zweiten Teile, der in umgekehrter Reihenfolge passiert wurde. Die Zeit, während welcher die Luft im Kühlrohr weilte, war in einfacher Weise aus dem Volumen der Rohre und dem sekundlich durchströmenden Luftvolumen zu bestimmen, da durch geeignete Wahl der Querschnitte für konstante Strömungsgeschwindigkeit gesorgt war.

Einige Vorversuche mit CO_2 -Schnee und Alkohol als Kühlung zeigten, daß keine merklichen Trägermengen abgefangen wurden. Die (gut getrocknete) Luft verweilte dabei etwa 0,65 Sekunden im Kühlrohr. Die Kühlung auf -70°C genügte also nicht.¹⁾ Deshalb wurde im folgenden nur mit flüssiger Luft gekühlt.

12. Hg-Träger und Glühträger. Um bei den weiteren Kühlversuchen in einfacher und sicherer Weise den Unterschied im Verhalten von Gasträgern (solchen, die nur aus Gasmolekülen bestehen) und den beim Zerstäuben von Quecksilber entstehenden Trägern (im folgenden kurz Hg-Träger genannt) feststellen zu können, befand sich im folgenden Versuch zwischen Quecksilbersprüher und Kühlrohr ein kleines Kugelgefäß, in dem ein Konstantandraht zum Glühen gebracht werden konnte. (Die so erzeugten Träger seien hier kurz Glühträger genannt.) Durch Neigen des Sprüher und Heizen des Glühdrahtes konnten also abwechselnd in schneller Folge zwei Trägerarten in der gleichen Anordnung untersucht werden. Die Träger passierten das Kühlrohr und gelangten dann zum Meßkondensator. Durch Heben und Senken des Gefäßes mit der flüssigen Luft wurde abwechselnd gekühlt und erwärmt.

Die Hg-Träger wurden 2–3 Minuten nach Anbringung der Kühlung zu 98 v. H. abgefangen. Daß in der kurzen Zeit kein Schnee im Kühlrohr gebildet war, wurde festgestellt, indem nachher sehr trockene Luft durch das herausgenommene Kühlrohr auf Chlorcalcium geblasen wurde. Es war kein Wasser nachzuweisen.

1) Vgl. Knudsen, a. a. O.

Die Glühträger wurden dagegen nicht merklich beeinflusst. Allerdings schwankten die Werte bei letzteren sehr stark, so daß eine teilweise Abnahme dadurch vielleicht verdeckt war. Der Glühdraht im strömenden Gas ist eine sehr unbeständige Trägerquelle. Für genaue Messungen war diese Vergleichsträgerquelle ungeeignet.

13. Hg-Träger und Polonium-Träger. Für genauere Untersuchung der Kühlwirkung wurde als Vergleichsträgerquelle ein Poloniumpräparat benutzt.¹⁾ Die hierdurch erzeugten Träger werden im folgenden kurz als Po-Träger bezeichnet.

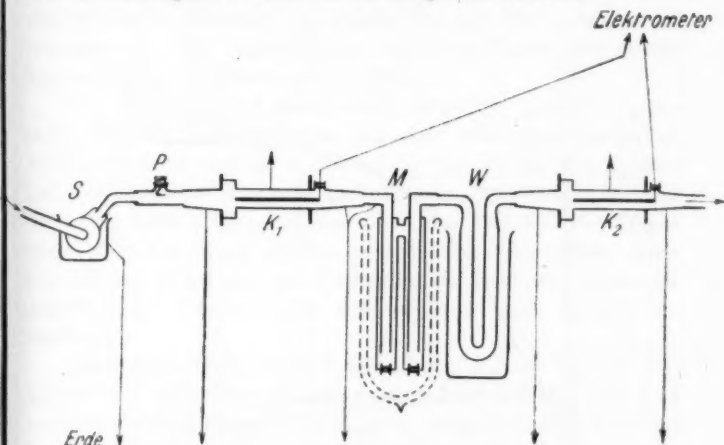


Fig. 5

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 5 teilweise dargestellt. Die über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknete Saugluft, zur weiteren Reinigung durch Wattefilter und durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr geleitet, gelangt zum Zerstäuber *S*, der drehbar befestigt ist, um das Zerstäuben bei vollem Luftstrom unterbrechen zu können. Er befindet sich außerdem zu gutem, elektrostatischem Schutz in einer geerdeten, mit Salzwasser gefüllten Blechwanne. An den Sprüher schließt sich ein 2 cm weites Glasrohr an, das seitlich das Poloniumpräparat *P* trägt. Der Meßkondensator *K*₁

1) Das Präparat war Hrn. Prof. Becker von der Chininfabrik Braunschweig freundlichst zur Verfügung gestellt.

gestattet, die Trägermengen und -größen vor Eintritt in das Kühlrohr M zu messen. M ist das beschriebene Doppelrohr. Die aus ihm austretende Luft wird in einem Wasserbad wieder erwärmt, da sonst Isolationsstörungen im Meßkondensator K_2 auftreten. Die Luft passiert dann noch ein Wattefilter, das bei allen Versuchen mit Quecksilberträgern eingeschaltet war, um die Zimmerluft davor zu schützen. Durch ein Rotameter gelangt der Luftstrom zum Regulierventil und von da zur Saugpumpe. Alle Metallteile der Anordnung sind geerdet.

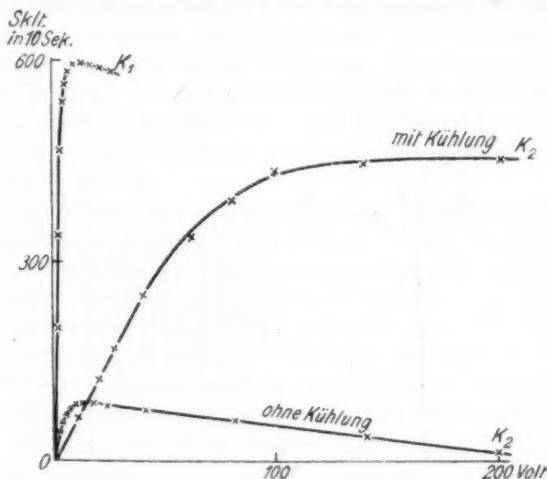


Fig. 6

Gummischlauchverbindungen sind möglichst vermieden, da dieselben gern Dämpfe abgeben¹⁾, die sich an die Poloniumträger anlagern könnten.

14. Po-Träger. Der Kondensator K_1 gestattete, die Po-Träger kurz nach ihrer Bildung zu messen. Das Trägeralter beträgt etwa 0,51 sec. Sättigung ist bereits bei 7 Volt erreicht (Fig. 6). Die Wanderungsgeschwindigkeiten liegen zwischen 1,56 und $0,43 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \left| \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \right|$, die Trägerradien zwischen 6,5 und

1) P. Lenard und C. Ramsauer, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1910. A. 32.

$12,5 \cdot 10^{-8}$ cm, betragen also das 4—8fache der Molekülradien. (Bei höheren Spannungen am Zylinderkondensator fällt die Kurve durch Vorwegnahme der hier stets sehr schnellen Träger wieder ab.)

Mißt man mit K_2 ohne Kühlung, so ergibt sich die mit K_2 bezeichnete Kurve (Fig. 6). Das Trägeralter beträgt 5—6 sec. Durch Rekombination und Diffusion ist die Trägermenge auf $\frac{1}{7}$ gesunken. Es ist wieder derselbe Größenbereich der Träger vorhanden. Allerdings deutet die flachere Krümmung bei genauer aufgenommenen Kurven am Anfang derselben auf besonders starke Verluste an kleinen Trägern hin, wie das zu erwarten ist. Die Trägerbildung durch das Poloniumpräparat war stets eine ausgezeichnet konstante.

Bei Kühlung und Anwendung derselben geringen Spannung, die bei Zimmertemperatur zum Abfangen sämtlicher Träger genügte, schien es zunächst, als ob ein sehr großer Teil der Träger im Kühlrohr zurückbliebe. Anwendung höherer Spannung aber zeigte, daß das nicht der Fall ist. Die Träger waren nur bedeutend größer geworden und brauchten daher eine höhere Spannung zur Entladung im Zylinderkondensator (Fig. 6). Ihre Größe ergab sich jetzt zu etwa $50 \cdot 10^{-8}$ cm Radius.

Daß diese neuen Träger tatsächlich nur die kleinen Po-Träger mit veränderter Größe waren, folgt daraus, daß kein Ausschlag des Elektrometers kommt, wenn durch Wegnahme des Präparates keine Trägerquelle mehr vorhanden ist. Auch bei Kühlung blieb dann das Elektrometer vollkommen in Ruhe. Man muß annehmen, daß die Po-Träger entweder als Kondensationskerne für irgendwelche Dämpfe dienten, oder daß sie bei der der Luftverflüssigung nahen Temperatur viel Luftmoleküle angelagert festhalten konnten. In der früher (12) beschriebenen Weise war nach einstündiger Kühlung und gleichzeitigem Luftdurchgang im Kühlrohr kein Wasser nachzuweisen. Die etwa vorhandenen Dampfspuren waren also außerordentlich gering. Nach Wegnahme der Kühlung hatten die Träger wieder ihre ursprüngliche Größe.

Das Größerwerden der Träger erfolgt bereits im ersten Teile des Kühlrohres, wie aus einem Versuch mit einfachem Rohr hervorging. Die Größenzunahme geht bei Eintritt sehr

schnell vor sich und steigt im zweiten Teil des Kühlrohres kaum noch. Die großen Träger verweilen also etwa 0,65 sec in der Kühlung. Vergleicht man die Höchstwerte der Kurven K_1 und K_2 , so zeigt sich, daß $\frac{5}{7}$ der in K_1 gemessenen Träger nach K_2 gelangen. Der Verlust dürfte vorwiegend vor dem Größerwerden derselben stattgefunden haben, da dort Rekombination und Diffusion noch stärker waren.

Die Größenzunahme der Po-Träger war für die vorliegenden Zwecke überaus vorteilhaft. Es war so möglich, zwei stofflich verschiedene, aber gleich große Trägersorten auf ihr Verhalten im Kühlrohr zu untersuchen. Wie Fig. 6 zeigt, werden also selbst große Po-Träger durch die Kühlung mit flüssiger Luft nicht merklich abgefangen. Daß sich auch kleinere Träger so verhalten, war durch die Versuche mit Glühträgern (12) gezeigt. Durch die Versuche mit den großen Po-Trägern ist erwiesen, daß das bis zu einem Trägerradius von $50 \cdot 10^{-8}$ cm gilt.

15. Hg-Träger. Die Untersuchung des Verhaltens der Hg-Träger wurde jetzt mit der beschriebenen Anordnung in häufigem Wechsel mit den Po-Trägern durchgeführt, so daß jegliche Täuschungen durch veränderte Bedingungen ausgeschlossen waren. Es wurde ganz in derselben Weise verfahren, wie bei den Po-Trägern. Fig. 7 zeigt die mit K_1 und K_2 aufgenommenen Kurven bei Zimmertemperatur und die an K_2 gemessene Kühlwirkung. Aus den Messungen bei Zimmertemperatur geht hervor, daß Trägerverluste auf dem Weg durch das Kühlrohr sehr klein und unwesentlich sind [vgl. (8)]. Nur die kleinsten Träger sind ausgeschieden, wie aus der erst bei höherer Spannung einsetzenden Krümmung der K_2 -Kurve folgt.

Durch Kühlung wird die in K_2 gemessene Trägermenge stark herabgesetzt. Die Kurve ist bis 400 Volt eine Gerade, es sind also keine Träger unter $100 \cdot 10^{-8}$ cm Radius mehr vorhanden. Sie sind durch das Kühlrohr abgefangen worden. Es ist allerdings nach dem Verlauf der Kurve anzunehmen, daß sich auch die Hg-Träger durch Anlagerung in der Kälte vergrößert haben, einige solcher besonders großen Träger kommen durch das Kühlrohr durch, jedoch wird die Größenzunahme der an sich schon großen Träger nur gering sein können. Bei Spannungen über 400 Volt ist fast stets Sättigung

erreicht. Die Messungen zeigen, daß etwa 85 v. H. der Träger durch die Kühlung abgefangen werden.

Um die Kühlwirkung noch mehr zu steigern, wurde die Luftgeschwindigkeit im Kühlrohr verringert. Es gelang auf diese Weise, bei einer Luftgeschwindigkeit von $80 \text{ cm}^3/\text{sec}$ bis zu 96 v. H. der Hg-Träger abzufangen, wobei ebenfalls bei etwa 400 Volt Sättigung eintrat. Eine bessere Kühlwirkung wäre durch Verwendung eines längeren Kühlrohres zu erreichen. Es wurde jedoch davon Abstand genommen, um für

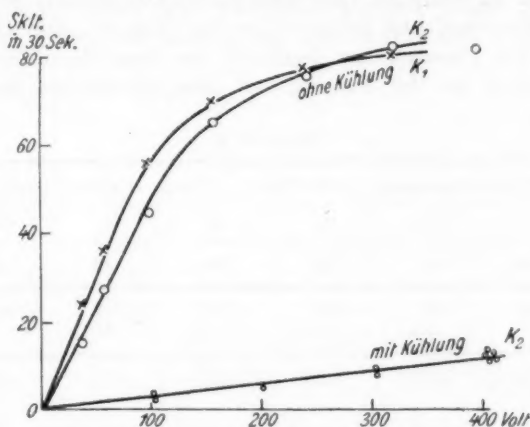


Fig. 7

die Hg-Träger keine anderen Versuchsbedingungen als bei den Po-Trägern zu schaffen. Bei letzteren hätte aber eine Verlängerung des Weges wegen zu starker Trägerverluste zu ungenauen Ergebnissen geführt.

Die beschriebenen Versuche zeigen in deutlicher Weise, daß ein wesentlicher Unterschied im Verhalten nahezu gleich großer, aber verschieden erzeugter Träger im Kühlrohr besteht: Die Hg-Träger werden abgefangen, während die Po-Träger fast ungehindert hindurchgehen.

Dieses ungleiche Verhalten deutet darauf hin, daß ein stofflicher Unterschied zwischen beiden Trägerarten besteht. Man darf daraus im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Spektraluntersuchungen den Schluß ziehen, daß die beim Zer-

stäuben von Quecksilber erzeugten Träger tatsächlich aus Quecksilber aufgebaut sind. Das Verhalten im Kühlrohr wäre dann mit der größeren Masse und den metallischen Eigenschaften des Quecksilbers in Zusammenhang zu bringen.

Das Auftreten von Gasträgern beim Zerstäuben von Quecksilber wurde überall vergebens gesucht und es zeigte sich auch nirgends ein Hinweis auf das Vorhandensein derselben.

Der Gaseinfluß auf die Trägerbildung.

16. An Stelle der Luft wurden noch Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff benutzt (Tab. 4). Das Quecksilber war jedesmal neu destilliert und dann durch längeres Zerstäuben vor der Messung mit dem betreffenden Gas gesättigt.

Tabelle 4.

	Zylinderspannung ± 1000 Volt.		1 Skalt. = $0,8 \cdot 10^{-3}$ Volt.		
	Luft	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
Q (cm ³ /sec)	140	530	140	140	95
Skalt./min	+ 320 - 5,4	+ 420 - 32,0	+ 345 - 6,5	+ 215 - 24	+ 235 - 7,2
$\frac{\text{negativ}}{\text{positiv}} =$	0,017	0,076	0,019	0,11	0,031

Alle untersuchten Gase verhalten sich also qualitativ gleich. Die negativen Ausschläge betragen hier stets nur kleine Bruchteile der positiven. Den Abweichungen gegenüber den Versuchen mit Luft darf man kein großes Gewicht beilegen, da die Reinheit der Gase nicht sehr vollkommen war [vgl. (2)]. Wasserstoff, der sehr schnell durchströmen mußte, um das Quecksilber zu zerstäuben, gibt wohl daher auch sehr viel negative Träger. Die Ergebnisse bei Sauerstoff sind sehr unsicher und schwankend. Nach kurzer Zeit nimmt die Größe der negativen Ausschläge bis zu 0,3 der positiven zu, wobei die Gesamtausbeute stets geringer wird. Das Quecksilber bekommt bald eine deutlich sichtbare Haut und hinterläßt auf Papier Spuren.

17. Die Menge der positiven Träger war auch noch abhängig vom Alter des benutzten Quecksilbers. Durchweg zeigte

sich, daß ganz frisch destilliertes Quecksilber die größte Wirkung gibt. Die zeitliche Abnahme war bei jedem Wechsel des Quecksilbers bemerkbar. Fig. 8 zeigt diesen Gang. Die Anfangswerte gehen fast immer auf mindestens $\frac{2}{3}$ herunter, manchmal auch weit mehr als auf die Hälfte. Stets ist der Abfall zunächst stärker und geht dann in ziemlich Konstanz über. Allerdings nimmt die Wirkung im Laufe langer Benutzung immer mehr ab. Quecksilber, das mehrere Tage benutzt war, gab oft nur noch wenige Skalenteile in der Minute. Gleichzeitig treten ganz allmählich negative Träger auf. In solchen Fällen ist auch häufig mit dem bloßen Auge eine

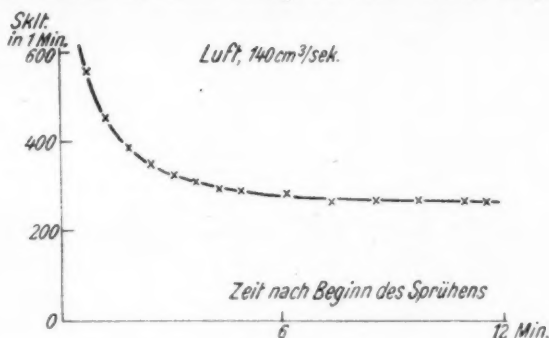


Fig. 8

Trübung der Oberfläche zu bemerken. Diese langsame Abnahme der Wirkung ist also unzweifelhaft auf Verunreinigungen zurückzuführen. Auffällig ist nur die anfängliche schnelle Änderung. Die Zeit, während welcher die schnelle Abnahme erfolgt, ist abhängig von der Intensität des Sprühens, bei starkem Zerstäuben sinkt der Anfangswert schneller. Die Zeit schwankt aber nur um einige Minuten, sie beträgt im Mittel 2—5 Minuten, dann ist der Endwert erreicht.¹⁾

18. Die Abnahme der Wirkung ist durch längeres Stehenlassen nicht rückgängig zu machen, so daß Glasladungen als trägerwegfängendes Vorfeld nicht in Frage kommen.

1) Es wird im folgenden immer dann vom Endwert und von Konstanz gesprochen, wenn der nahezu wagerechte Teil der Kurve auf Fig. 8 erreicht ist. Der langsame weitere Abfall kommt für die kurzen Messungen meist nicht in Frage.

Auffälligerweise stimmt die Zeit, nach der der Endzustand erreicht ist, größenordnungsweise überein mit der Zeit, in der der ganze Quecksilbervorrat einmal die Sprühstelle passiert. Wir nehmen daher an, daß während des Sprühprozesses Gas an die abgerissenen Tröpfchen angelagert und durch sie dem Gesamtvorrat zugeführt wird, und das weiterhin Quecksilber, das gashaltig ist, weniger positive Träger gibt.

19. Um die Trägerbildung ohne diese Gasbeladung des Quecksilbers untersuchen zu können, wurde eine Anordnung

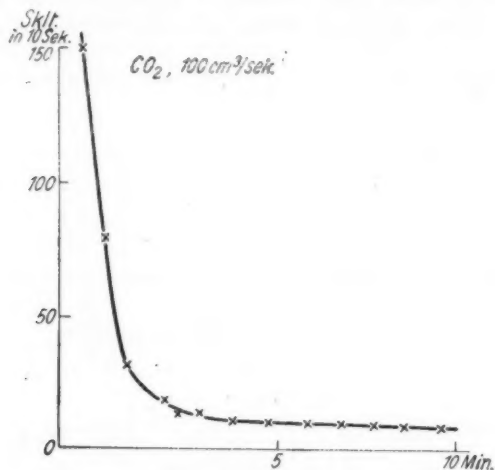


Fig. 9

getroffen, die es ermöglichte, das Quecksilber im Vakuum direkt in das Sprühgefäß einzudestillieren. Dann konnte plötzlich Gas zum Zerstäuben zugelassen werden, so daß die erste Wirkung noch an gasfreiem Hg beobachtbar wurde. Zur Vermeidung von Verunreinigungen waren Schlauchverbindungen und Hähne an wesentlichen Stellen vermieden.

Es zeigte sich in dieser Anordnung ein noch deutlicherer Unterschied zwischen dem Anfangswert und den späteren (Fig. 9). Die Trägermengen fallen in etwa 3 Minuten auf $\frac{1}{10}$ des Anfangswertes ab. Die positive Trägererzeugung ist also im gasfreien Anfangszustand ganz besonders ausgeprägt. Ähn-

liche Kurven ergaben sich auch für die anderen benutzten Gase. Ein Unterschied in der Wirksamkeit zeigte sich nicht.

Variation der Versuchsbedingungen.

20. Das Sprühgefäß wurde in einem elektrisch heizbaren Thermostaten bis 250°C erhitzt. Die trägerhaltige Luft kühlte sich auf dem Wege zum Meßkondensator in einem von Wasser umgebenen U-Rohr wieder ab, wodurch eine Beschädigung der Isolation vermieden war.

Bei 250°C war eine Steigerung der Mengen um etwa $\frac{1}{10}$ zu beobachten, doch dürfte dies vor allem auf die verringerte Dichte des Quecksilbers zurückzuführen sein, die das Zerstäuben erleichtert. Die Trägergrößen blieben unverändert.

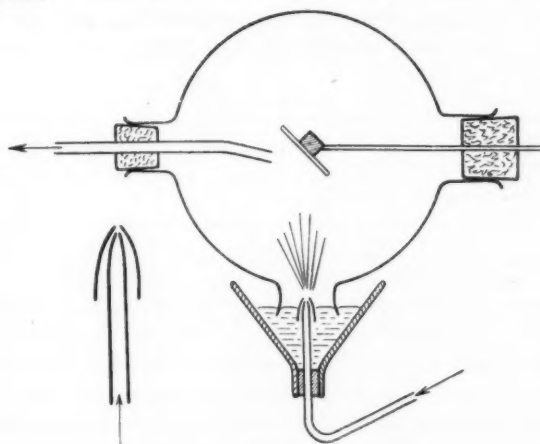


Fig. 10

21. Vertikalsprüher. Infolge der Form und der Kleinheit seiner Abmessungen wurden bei dem bisher benutzten Sprüher die Glaswände äußerst heftig von Quecksilbertröpfchen getroffen, was ebenfalls zu einer Trägerbildung führen muß. Um die Zerstäuberwirkung davon ungestört untersuchen zu können, wurde ein Vertikalsprüher benutzt, bei dem das Quecksilber senkrecht nach oben zerstäubt wurde (Fig. 10). Es kam dann auch die Trägerbildung beim Zurückfallen der

Tröpfchen auf das Quecksilber nicht mehr wesentlich in Betracht.

Der Sprüher bestand aus einem zur Düse von 1 mm Öffnung ausgezogenen Glasrohr, über das ein konisches Glasrohrstück so aufgesteckt ist, daß ein ringförmiger Zwischenraum bleibt. Das Ganze sitzt in einem Glastrichter, der nach oben durch ein Kugelgefäß abgeschlossen ist. Um zu vermeiden, daß an der Kugelwand erzeugte Träger mit zur Messung kamen, wurden die Träger aus dem Kugelmittelpunkt abgesaugt, während ein Teil der zum Zerstäuben nötigen Druckluft seitlich durch Watte entweichen konnte.

Mit frischem Hg erhielt man sogar bei negativer Zylinder-spannung kleine positive Ausschläge, die Unipolarität war hier also außerordentlich gut. Allerdings traten bald auch geringe negative Ladungen, wie beim Horizontalsprüher, auf, für deren Deutung man wieder allmähliche Gasbeladung des Quecksilbers annehmen darf (Tab. 5).

Tabelle 5

Zylinder- spannung in Volt	Horizontalsprüher		Vertikalsprüher	
	+ 700	- 700	+ 700	- 700
	+ 193	- 4,5	+ 250	+ 10,0
	+ 101	- 2,5	+ 244	+ 12,0
Sklte.	+ 140	- 5,0	+ 273	+ 6,2
in $\frac{1}{2}$ Min.	+ 97		+ 235	+ 9,1
				- 2,1
				- 6,4

Es wurde bei diesen Versuchen dieselbe Quecksilbermenge abwechselnd in beiden Sprühern untersucht. Durch das Umfüllen war das Quecksilber ein wenig verunreinigt, wie das Auftreten negativer Träger im Horizontalsprüher zeigt. Trotzdem sind wenigstens anfänglich im Vertikalsprüher keine negativen Träger zu finden.

22. Eine unter 45° gegen die Senkrechte geneigte Glasplatte im Kugelmittelpunkt als Auffallfläche für die Träger (Fig. 10) hatte auf die positiven Ladungen keinen wesentlichen Einfluß, dagegen erhielt man bei negativer Zylinderspannung jetzt auch bei reinstem Quecksilber kleine negative Ausschläge. Zog man aber die Glasplatte einige Zentimeter zurück, so kehrte sich der Elektrometergang um (Tab. 6).

Tabelle 6

Zylinderspannung — 700 Volt	
ohne Glas	gegen Glas
+ 4,5	— 2,0
+ 4,0	— 2,5
+ 3,1	— 2,0

23. Bedeckt man die Glasplatte mit Eisenblech, so tritt eine weitere Steigerung der negativen Ladungen ein (Tab. 7). Das benutzte Quecksilber war dabei offenbar nicht mehr ganz rein, da auch ohne Auffallfläche negative Ladungen vorhanden sind. Sie waren jedoch bei der Anwesenheit von Eisen nicht zu vermeiden.

Tabelle 7

Zylinderspannung — 700 Volt	
ohne Eisen	gegen Eisen
— 4,5	— 23,5
— 4,0	— 27,1
— 3,2	— 23,2
— 7,2	— 40,7
	— 35,0
	— 34,8

24. Um zu entscheiden, ob die negativen Träger, sofern keine wesentlichen Verunreinigungen schuld sind, durch Influenz¹⁾ seitens der eben erzeugten Raumladung auf die Quecksilberkuppe des Sprühers entstehen könnten, wurde ein besonderer, offener Horizontalsprüher benutzt, da die Glaswand des bisher verwandten alle Wirkungen von außen herangebrachter Ladungen abschirmt.²⁾

Eine in die Nähe der Sprühstelle gebrachte, geladene Siegelackstange vermehrte die positiven Träger auf das 10fache, während die negativen auf $\frac{1}{4}$ zurückgingen.

Influenz kann also die Trägerbildung durch Veränderung der elektrischen Oberflächendichte an der Sprühstelle wesentlich beeinflussen.

1) Über die Möglichkeit des Entstehens von Trägern des entgegengesetzten Vorzeichens durch Influenz vgl. P. Lenard, Probl. kompl. Mol. II. S. 35. 1914 und W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

2) Es genügt daher auch zur Erdung des Quecksilbers, den Sprüher in eine geerdete, mit Salzwasser gefüllte Blechwanne zu setzen.

25. Wenn Influenz wirksam ist, muß die Form der Sprühstelle von Einfluß sein. Es wurden daher mehrere Sprüher geprüft, die sich nur hinsichtlich der Form ihrer Öffnungen unterschieden (Fig. 11).

a stellt die Form des meistbenutzten Zerstäubers dar, das Steigrohr verjüngt sich nach oben kegelförmig. Bei genauer Betrachtung sieht man, daß das Quecksilber beim Zerstäuben nicht bis zur Ebene der Öffnung gehoben wird und dort etwa eine Kuppe bildet, sondern daß es schon im Innern,

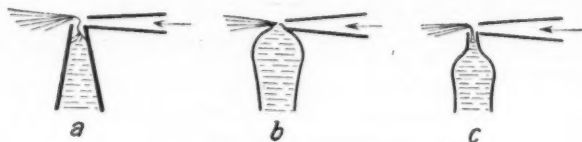


Fig. 11

etwa 1—2 mm unter dem oberen Rand, zerrissen wird. Das Quecksilber wird dabei in der Achse spindelförmig nach oben gezerzt.

Diese Form gibt nur sehr wenig negative Träger (Tab. 8). Wenn also reines, gasfreies Hg nur positive Träger erzeugt, und die negativen nur durch Influenz entstehen, indem die eben abgerissenen Träger eine negative Ladung an der Oberfläche des Quecksilbers an der Sprühstelle influenzieren, so könnte man im vorliegenden Falle annehmen, daß diese Influenzwirkung durch das genügend ableitende Glasröhrchen weitgehend abgeschirmt wird.

Bei der Form *b* wird das Quecksilber bis zur Öffnung gehoben und bildet dort eine wohlausgebildete Kuppe. Dieser Sprüher gibt viel negative Ladungen. Hier kann die Raumladung influenzierend an der freiliegenden Kuppe wirken.

Eine dritte Form *c* gab wieder weniger negative Träger.

Tabelle 8

Form <i>a</i>		Form <i>b</i>		Form <i>c</i>	
+ 316	— 2,0	+ 612	— 122	+ 216	— 12
+ 210	— 4,5	+ 317	— 106	+ 76	— 24,6
+ 106	— 3,8	+ 448	— 64	+ 193	— 10,1
+ 368	— 5,2	+ 510	— 199	+ 115	— 3,8

Durch die Versuche ist zweifellos ein Einfluß der Influenz nachgewiesen. Man darf jedoch nach den quantitativen Verhältnissen annehmen, daß dieselbe bei der Erzeugung negativer Träger im Vergleich zu den anderen gefundenen Ursachen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

26. Zusammenfassend ergeben die Versuche beim Zerstäuben von reinem Quecksilber folgendes:

Es entstehen nur positive Träger mit $30 - 150 \cdot 10^{-8}$ cm Radius. Die Träger bestehen aus Quecksilber. Träger, die aus Gasmolekülen bestehen, wurden vergebens gesucht, es zeigt sich auch kein Hinweis auf ihr Vorhandensein.

Negative Träger treten auf, wenn das Quecksilber genügend lange mit Gas in Berührung war. Auch durch Influenz können negative Träger erzeugt werden, doch kann man ihre Entstehung durch geeignete Form des Zerstäubers weitgehend vermeiden.

II. Trägerbildung beim Sprudeln¹⁾

27. Versuchsanordnung: Ein zylindrisches Glasgefäß *A* von 3,5 cm Weite und 12 cm Höhe (Fig. 12) diente zur Aufnahme des Quecksilbers. Durch Einblasen oder Absaugen von Luft in *B* konnte man den Quecksilberspiegel in *A* heben oder senken. Das Gefäß wurde einige Zentimeter hoch mit Quecksilber gefüllt, die in *c* eingeblasene Luft perlte durch die umgebogene Öffnung von *c* in Blasen durch das Quecksilber und gelangte durch *d* zum Meßkondensator oder zum Wattefilter. Das Rohr *d* endete in einer kleinen Kugel *e*, wodurch vermieden wurde, daß Spritzer zum Kondensator gerieten.

28. Beim Sprudeln treten stets negative und positive Träger auf. Zur schnellen Bestimmung des überwiegenden Vorzeichens wurde zunächst ein Wattefilter verwendet.

Es ergab sich dabei eine Abhängigkeit des so gemessenen Vorzeichens der Gesamtladung von der Höhe der Quecksilber-

1) Hier berühren sich meine Versuche mit denen der Herren A. Coehn und D. Duhme (a. a. O.). Die hier benutzte Anordnung gestattet jedoch durch Anwendung des Zylinderkondensators nahezu vollständiges Abfangen aller erzeugten Träger, sowie deren nach Vorzeichen getrennte Untersuchung. Die Benutzung von Glas statt Metallgefäßen bietet nach (22, 23) keinen Nachteil.

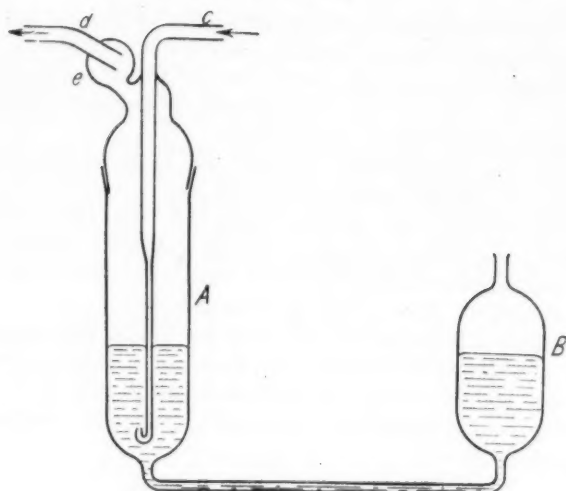


Fig. 12

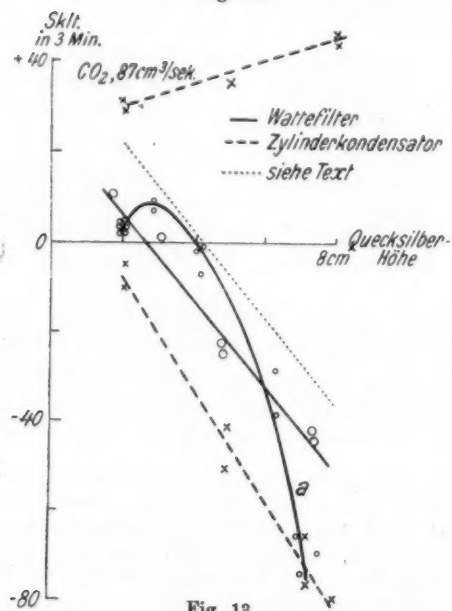


Fig. 13

füllung. Bei gleichem in der Sekunde durchgehendem, hinreichend großem Luftvolumen findet man bei geringer Quecksilberhöhe stets positive, bei größeren Höhen stets negative Ladung. Die Ergebnisse solcher Messungen sind in Fig. 13 dargestellt. Die Höhe der Quecksilbersäule über der Mündung des Lufröhrchens ist als Abszisse genommen, als Ordinate sind die Skalenteile aufgetragen. Bei einer bestimmten Quecksilberhöhe kehrt sich das Vorzeichen um. Mitunter zeigte die Kurve ein deutliches Maximum der positiven Ladung bei etwa 3 cm Höhe (Kurve a). Jedoch war das nicht immer feststellbar. Die Umkehrhöhe liegt zwischen 2,5 und 4 cm für Gasgeschwindigkeiten von ungefähr 90 cm³/sec. Die negativen Ladungen steigern sich bei zunehmender Höhe sehr beträchtlich.¹⁾

Zur näheren Untersuchung diente der Zylinderkondensator. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Angaben des Wattefilters überein (Fig. 13). Durch Addition der positiven und der negativen Kurve erhält man die punktierte Gerade, die bei 4 cm Quecksilberhöhe die Abszisse schneidet. Man findet also auch mit dem Zylinderkondensator die Umkehr der Gesamtladung. Bei geringerer Quecksilberhöhe sind vorwiegend positive Träger vorhanden, mit zunehmender Höhe wächst die Menge beider Trägerarten, jedoch die der negativen viel stärker. Das Maximum positiver Trägerbildung, das bei einigen der mit dem Wattefilter aufgenommenen Kurven auftrat, konnte mit dem Zylinderkondensator nicht wiedergefunden werden.

29. Bei geringerer Höhe des Quecksilbers ergibt sich weiterhin eine Umkehr des Ladungssinnes mit wachsender Gasgeschwindigkeit (Fig. 14a). Bei größerer Gasgeschwindig-

1) Die Herren Coehn und Duhme (a. a. O.) fanden ebenfalls eine solche Ladungsumkehr, wenn der Abstand Düse-Hg-Oberfläche bei 12 mm Druck größer als 5 mm wurde. Die Erscheinung trat nur auf, wenn die Düse aus durchbohrtem Pt-Blech bestand, das auf ein Glasrohr aufgeschmolzen war, an massiven Ni-Düsen blieb sie aus. Die Umkehr wird daher gedeutet als Folge der Berührungselektrizität Hg-Glas bei größeren Blasen, die nicht mehr allein auf dem Pt-Blech aufsitzen, sondern auch das Glasrohr umfassen. Diese Deutung trifft für die hier beschriebenen Versuche nicht zu, da die Düse nur aus Glas besteht. Über eine neue Deutung vgl. (41).

keit wird positive Ladung bevorzugt. Bei 4 cm Hg-Säule dagegen sind stets überwiegend negative Träger vorhanden. Der Zylinderkondensator gibt den entsprechenden Befund (Fig. 14b). Bei geringer Quecksilberhöhe wachsen die positiven Ladungen stark mit der Gasgeschwindigkeit, die negativen dagegen kaum. Bei größeren Höhen ist es umgekehrt: die negativen wachsen stärker als die positiven.

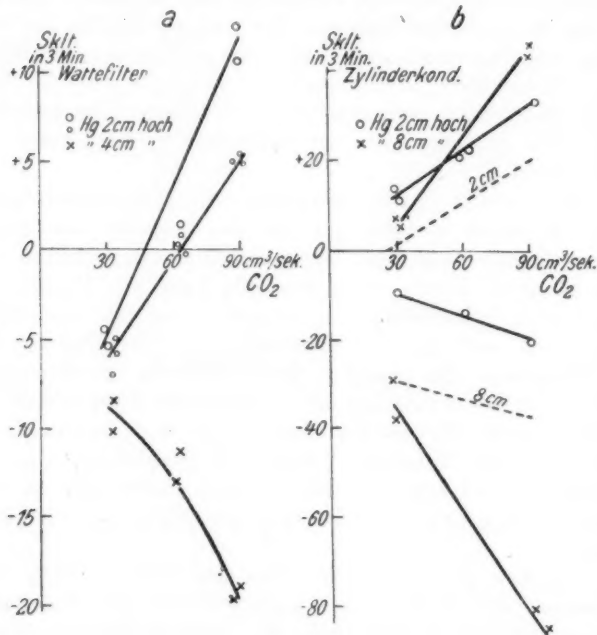


Fig. 14

Über die Deutung der Ladungsumkehr durch die Dauer der Gasberührung vgl. (41).

30. Ein Unterschied für die verschiedenen benutzten Gase ergab sich auch beim Sprudeln nicht.

Daß sowohl die positiven wie die negativen Träger aus Quecksilber bestehen dürften, folgt aus Kühlversuchen, die in gleicher Weise wie beim Sprüher (13—15) ausgeführt wurden.

III. Trägerbildung beim fallenden Strahl¹⁾

31. Versuchsanordnung (Fig. 15): Ein Glasrohr von 50 cm Länge und 4 cm Weite verengt sich unten zu einem Abflußrohr *c*. *b* führt zum Meßkondensator. Ein Glasring *f* sitzt innerhalb des Rohres *R* auf der Verengung auf und trägt einen oben abgeschrägten Eisenblock *e*. Dieser dient als Aufangfläche für den Quecksilberstrahl. Das Quecksilber hat genügend Platz, um zwischen dem Block und der Glaswand nach *c* abfließen zu können. Ein Überlaufgefäß *d* besorgt den Luftabschluß.

Zur Erzeugung des Strahles dient das Trichterrohr *T*, *r* von 40 cm Länge, das zu einer Spitze von $\frac{1}{3}$ mm Öffnung ausgezogen ist. Der Kork *K* schließt das Fallrohr *R* ab, er hat außer für das Trichterrohr noch eine Durchbohrung für das Luftzuführungsrohr *a*. Bei *g* und *h* sind Eisenzyylinder angebracht. Alle Metallteile sind gewöhnlich geerdet.

32. Auffall auf Eisen: Auch bei reinstem Hg fanden sich in allen benutzten Gasen (Luft, Hg₂ und CO₂) stets positive und negative Träger. Die Mengen sind wie beim Sprudeln bedeutend geringer als beim Zerstäuber. In den meisten Fällen war gleichviel positive und negative Ladung vorhanden, mitunter, vor allem bei Luft, überwog das positive

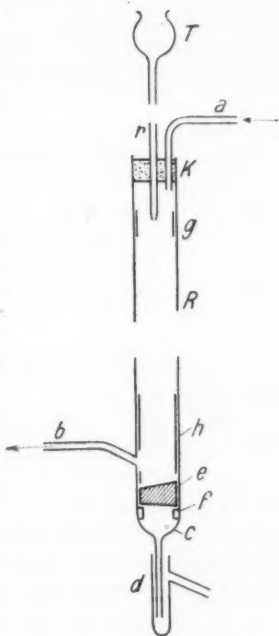


Fig. 15

1) Hier wurde von den Versuchen Hrn. A. Beckers (a. a. O.) ausgegangen. Die neue Anordnung unterschied sich dabei hauptsächlich durch die Verwendung von Glas für die Begrenzung des Fallraumes und für das Ausflußrohr, wodurch eine bessere Reinigung des Apparates möglich war, ohne das sonst befürchtete Übelstände merklich geworden wären.

Vorzeichen bis um das dreifache. Die Empfindlichkeit auf Verunreinigungen des Hg ist außerordentlich hoch, denn Quecksilber, das im Sprüher positive und negative Träger im Verhältnis von 10:1 gibt, zeigt als Strahl schon überwiegend negative Träger.

Mit wachsender Fallzeit verschob sich das Verhältnis bei reinem Hg zugunsten der negativen Träger. Die Fallzeit wurde dabei sowohl durch die Strahllänge als auch durch die Ausflußgeschwindigkeit verändert (Tab. 9).

Tabelle 9
CO₂, 120 cm³/sec

Strahl- länge	Druck					
	25 cm Hg		100 cm Hg		200 cm Hg	
10 cm	+ 14	- 10	+ 35	- 21	+ 41	- 20
20 "	18	17	37	27	43	33
30 "	22	22	40	32	47	45
40 "	31	26	43	36	46	48

Die Größenbereiche der Träger sind etwa die gleichen wie beim Sprüher.

33. Auffall auf Quecksilber: Der Eisenblock wurde dazu durch eine eiserne Wanne ersetzt, die aus einem ausgedrehten Stück Schmiedeeisen bestand und mit Quecksilber gefüllt war. Die Eisenbekleidungen des Fallrohres waren die gleichen wie vorher. Hier fanden sich bei allen Gasen stets beide Vorzeichen in nahezu gleicher Menge. Die Wirkung war nur sehr klein im Vergleich zu der des Zerstäubers.

Ein Einfluß der Fallzeit war nicht feststellbar.

Über die Schlüsse, die aus diesen nur orientierenden Versuchen gezogen werden, vgl. Teil V.

IV. Amalgame.

34. Sprüheffekt: Am geeignetsten erwies sich auch hier der Zerstäuber. Als Metallzusätze wurden Zn, Sn und Au verwendet. Zn und Sn sind beide stark elektropositiv gegenüber dem Hg, während Au ein wenig elektronegativer ist. Versuche mit Alkalimetallen wurden wegen zu großer Oxydierbarkeit bald wieder aufgegeben. Die Amalgame waren durch Auflösen bekannter Metallmengen hergestellt. Als Gas wurde

meist reine trockene Saugluft verwendet, die am besten konstante Werte gab. Die Beobachtung der Ladungen geschah in bisheriger Weise mit dem Zylinderkondensator.

Schon unmeßbar kleine Mengen von Zn und Sn bedingen negative Träger. Taucht man z. B. in 250 g reinstes Hg, das bei 312 Skalenteilen positiver Ladung nur 2,5 Skalenteile negativen Ausschlag gibt, eine Sekunde lang eine verzinnte Stecknadel 3 mm tief ein, so steigt derselbe auf 4—5 Skalenteile (Tab. 10).

Tabelle 10.

Zn-Amalgam			Sn-Amalgam			Au-Amalgam		
Reines Hg	+312	- 2,5	Reines Hg	+287	- 2,4	Reines Hg	+306	-1,9
Stecknadel	318	4,8						
10^{-11} Zn	307	9,3	10^{-9} Sn	280	7,6	10^{-8} Au	304	2,1
10^{-9} „	337	72,5	$5 \cdot 10^{-7}$ „	256	29,5	10^{-7} „	307	2,0
10^{-8} „	286	307	$1 \cdot 10^{-6}$ „	268	138	10^{-6} „	301	2,1
10^{-7} „	257	405	$5 \cdot 10^{-6}$ „	203	223	$2 \cdot 10^{-6}$ „	301	2,7

Bereits $2 \cdot 10^{-8}$ Teile Zn-Gehalt verursachen schon überwiegend negative Träger. Bei Sn liegt diese „Umkehrkonzentration bei $4 \cdot 10^{-6}$. Goldamalgam gab in den benutzten Konzentrationen keine wesentliche Steigerung der negativen Ladungen.

35. Beim Zerstäuben der Zn- und Sn-Amalgame nimmt die Menge der negativen Träger infolge Oxydation und Ausscheidung des Fremdmetalltes allmählich ab. Das macht die Bestimmung der Trägergrößen mit dem Zylinderkondensator durch vollständige Sättigungskurven schwierig. Um doch einen Anhaltspunkt für die Trägergrößen und ihre zeitlichen Änderungen zu bekommen, wurde folgendes Verfahren angewandt:

Das Sprühgefäß wurde zuerst mit reinem Quecksilber gefüllt und, nachdem an ihm einige Messungen gemacht waren, das Amalgam durch Einbringen des Fremdmetalltes im Sprüher selbst hergestellt, Sn-Amalgam z. B. durch Einbringen eines Stückchens Stanniol. Das Fremdmetall schwamm zunächst auf dem Quecksilber, löste sich allmählich und das sich bildende Amalgam wurde dann durch das Sprühen selbst im übrigen Quecksilber verteilt. Auf diese Weise konnte möglichst frisches Amalgam untersucht werden.

Während der Vermischung nehmen die positiven und negativen Ausschläge stark zu, so daß eine gut meßbare Wirkung schon nach 10 Sekunden vorhanden ist. Einige Minuten nach dem Zusatz des Fremdmetalles wird ein Maximum erreicht. Es hat sich in dieser Zeit das Amalgam gleichmäßig verteilt. Die dann beginnende Abnahme der Wirkung deutet wieder auf Verlust an Fremdmetall durch Oxydation hin (vgl. 37.)

Besondere Versuche zeigten, daß 300 Volt auch bei den hier untersuchten Amalgamen genügten, um alle Träger abzufangen, wenn die Luftgeschwindigkeit $120 \text{ cm}^3/\text{sec}$ betrug. Es kommen also keine Träger von mehr als $92 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ Radius vor. Andererseits genügten 100 Volt bei reinem Hg, um alle Träger abzufangen, die maximale Trägergröße betrug $50 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ Radius (7).

Es wurden daher abwechselnd 100 und 300 Volt an den Zylinderkondensator angelegt und jedesmal der Elektrometerausschlag gemessen. Die einzelnen Messungen lagen gerade 1 Minute auseinander. Durch graphische Interpolation bekommt man dann den zeitlichen Gang der bei diesen Spannungen abgefangenen Trägermengen (Fig. 16).

Die Differenz der Ordinaten (Fig. 16, D_{pos} und D_{neg}) gibt ein Maß für die jeweils vorhandene Menge der Träger, die größer sind als bei reinem Quecksilber. Die Größe des Wertes bei 100 Volt allein ist ein Maß für die Menge derjenigen Träger, die die gleiche Größe haben wie bei reinem Hg. Man sieht (Fig. 16), daß nach Einbringung des Fremdmetalles zunächst viel große negative Träger entstehen. Die Zeit, in der das Maximum erreicht wird, hängt von der Gasgeschwindigkeit ab und stimmt angenähert mit der zum einmaligen Zerstäuben des ganzen Vorrats nötigen überein. Dann fallen beide Kurven langsam ab. Die positive erreicht nach etwa 15—30 Minuten wieder die Abszisse, d. h. die positiven Träger sind wieder so klein geworden wie bei reinem Quecksilber, nur ihre Menge ist noch gesteigert. Die negative Differenzkurve fällt langsamer ab und erreicht selbst nach einstündigem Sprühen noch nicht wieder die Abszisse. Durch Vergleich mit den anderen Kurven sieht man, daß noch nach 30 Minuten viele negative Träger vorhanden sind.

Untersucht wurden auf diese Weise Zn-Amalgame mit Konzentrationen von 10^{-8} bis $5 \cdot 10^{-6}$ und Sn-Amalgame von $2 \cdot 10^{-8}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$. Bei den genannten Höchstkonzentrationen begann die Hautbildung, und die Wirksamkeit war wesentlich herabgesetzt. Zwischen den genannten Konzentrationen liegt jedesmal eine solche mit größter Wirkung.

Die Versuche ergeben also folgendes Bild: Sobald das zugesetzte Fremdmetall gelöst und gleichmäßig verteilt ist,

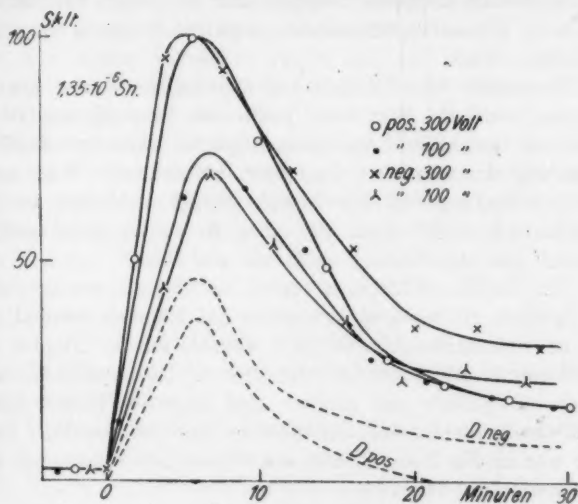


Fig. 16

treten große positive und negative Träger in großen Mengen auf. Die negativen übertreffen bei hinreichender Anfangskonzentration stets die positiven an Zahl. Das Amalgam oxydiert sich schnell und die Gesamtträgerausbeute nimmt wieder ab. Die Konzentration des Amalgams sinkt ebenfalls, die positiven großen Träger verschwinden nach einiger Zeit wieder. Ebenso werden auch die negativen Träger weniger und kleiner, sie übertreffen aber an Zahl und an Größe die positiven noch lange Zeit.

36. Strahleffekt: Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Strahlversuchen mit reinem Hg (31). Zn- und

Sn-Amalgame gaben beim Auffall auf Eisen und auf Quecksilber auch in den geringsten meßbaren Konzentrationen in Luft, H_2 und CO_2 überwiegend negative Träger. Die erzeugte Menge war nur gering, und die einzelnen Beobachtungswerte waren starken Schwankungen unterworfen.

Ein erkennbarer Unterschied für verschiedene Gase ergab sich nicht. Am gleichmäßigsten wirksam war reine Saugluft, obwohl ihr Sauerstoffgehalt zu rascher Oxydation führte. Man konnte deshalb dasselbe Amalgam nur für wenige Fallversuche benutzen, die anfänglich starke, negative Wirkung ging bald erheblich zurück.

Besonders beim Auffall auf Quecksilber waren die Ergebnisse unsicher. Erst wenn auch dem im Auffanggefäß befindlichen Quecksilber Amalgam zugesetzt war, war deutliche Steigerung der negativen Ladungen bemerkbar. Man mußte daraus schließen, daß der fallende Strahl bedeutend weniger Fremdmetall enthält, als der oben in den Apparat gefüllte Vorrat. Das Ausflußrohr wirkt wie ein Filter.

37. Um das näher untersuchen zu können, wurde wieder der Sprüher als besseres Prüfmittel auf Reinheit benutzt und das zu untersuchende Amalgam einfach durch Trichter aus Schreibpapier mit feiner Öffnung filtriert. Das Amalgam wurde zuerst im Sprüher auf positive und negative Träger untersucht, dann filtriert und abermals im Sprüher geprüft. Letzterer war in der Zwischenzeit mit Salpetersäure gereinigt und dann getrocknet (Tab. 11).

Tabelle 11.

	frisch		1 × filtriert		2 × filtriert		3 × filtriert	
Hg rein . . .	+290	-2,0						
Amalgam:								
10 ⁻⁶ Zn	510	405	+360	-18,4	+355	-6,0	+390	-3,6
10 ⁻⁷ Zn	350	106	340	73	360	6,2		
10 ⁻⁸ Zn	205	346	190	310	150	201	204	121

Es läßt sich also durch einfache Filtration eine weitgehende Entfernung des gelösten Zinks erreichen, sie ist bei geringeren Konzentrationen des Amalgams am schnellsten und vollständigsten durchzuführen.

Diese Ausscheidung des Zn ist wohl auf Oxydation an der Oberfläche zurückzuführen. Das Zn ist einatomig im Queck-

silber gelöst, infolgedessen sind die Zn-Atome, die zur Oberfläche gelangen, der Oxydation durch den Luftsauerstoff sehr zugänglich. Die sich bildende Oxydschicht schirmt schließlich weitere Zn-Ausscheidung ab, so daß nur geringe zugesetzte Mengen schnell entfernt werden.

Zinkoxyd auf der Quecksilberoberfläche erzeugt beim Sprühen keine negativen Träger. Bestreut man das Quecksilber im Sprühgefäß mit weißem, feinem Oxydpulver, so werden die negativen Ausschläge dadurch nicht vergrößert. Auch die Größen der Träger bleiben unverändert.

Aus diesen Versuchen folgt, daß der Strahl mit Amalgamen bei Anwesenheit von Sauerstoff zur näheren Untersuchung ungeeignet ist, denn der Strahl hat dann gar nicht die Konzentration, die der zugesetzten Metallmenge entspricht. Die benutzten anderen Gase waren bei der erforderlichen Strömungsgeschwindigkeit nicht genügend rein, und die Amalgame hätten dann ohne Luftzutritt hergestellt werden müssen, um bessere Ergebnisse zu bieten. Für die zu ziehenden Schlüsse genügen jedoch diese orientierenden Versuche.

V. Die Doppelschicht

38. Die Versuche des Abschnittes I bringen als Hauptergebnisse (26):

1. Der influenzfreie Zerstäuber gibt bei reinem, gasfreiem Hg nur positive Träger (4).

2. Die Träger bestehen aus Quecksilber.

Für das letztere sprechen folgende Beobachtungen: a) spektroskopischer Nachweis, daß ein Teil der Träger aus Hg besteht (9); b) keine Gruppen von Trägergrößen, also bestehen wohl auch die übrigen aus Hg (7, 10); c) nur große Träger von $30-150 \cdot 10^{-8}$ cm Radius (7, 8); d) von Gasträgern abweichendes Verhalten der Hg-Träger im Kühlrohr (12, 15); e) kein wesentlicher Gaseinfluß.

Die Oberschicht des Quecksilbers, die beim Zerstäuben abgerissen wird, ist also positiv geladen. Da der Abreißprozeß sehr schnell vor sich geht, hat das berührende Gas keine Zeit zur Veränderung der Oberfläche. Man beobachtet daher in den abgerissenen positiven Trägern die frisch gebildete Hg-Oberfläche in gasfreiem Zustand. Es zeigt sich dabei keine

Elektronenatmosphäre, sondern sogar eine Elektronenarmut in der Oberschicht. Dies wird verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß der durch die Molekularkräfte entstehende innere Druck in der äußersten Molekülschicht nur gering ist. Dies bedingt eine geringe Nähewirkung.¹⁾ Es werden also weniger Elektronen ausgelöst als im Innern.

Die wenig elektropositive Stellung des Quecksilbers wirkt ebenfalls mit.

Das Fehlen einer Elektronenatmosphäre läßt weiterhin sogar vermuten, daß Elektronen durch Nähewirkung nur auf der Stoßseite der Moleküle ausgelöst werden, und daß dieselben in der Grenzschicht, in der sich die Molekularkräfte in ihren zeitlichen Mittelwerten nicht aufheben, unter Einwirkung dieses asymmetrischen Kräftefeldes stets nach dem Innern des Metalles gehen und dadurch auch verhindert werden, aus dem Innern, wo ihre Anwesenheit wegen der metallischen Leitfähigkeit des Quecksilbers wohl unzweifelhaft ist, herauszutreten.

Die Dicke der elektronenarmen Schicht wird ein gewisser Bruchteil des Radius der Wirkungssphäre sein, da in diesem Abstand von der Oberfläche bereits nahezu voller Druck herrscht. Aus den maximalen Trägergrößen (7) ergibt sich ein angenäherter Wert dafür. Man findet so $100-200 \cdot 10^{-8}$ cm. Die erste Zahl ist den Messungen am Zerstäuber bei $120 \text{ cm}^3/\text{sec}$ Luftgeschwindigkeit entnommen, die zweite bei $150 \text{ cm}^3/\text{sec}$. Ob die Zunahme der Trägergrößen ausschließlich auf veränderten Abreißbedingungen beruht, ist aus den Versuchen nicht zu ersehen.

Die Beobachtung, daß Reibung von Gas an festem Metall keine Ladung ergibt, spricht dafür, daß auch bei diesen Metallen keine einer Elektronenatmosphäre entsprechende Doppelschicht vorhanden ist. Denn es ist anzunehmen, daß eine äußere, negative Gasbelegung durch tangentielle Kräfte abtrennbar wäre.

Wie lange die positive, von Elektronen freie Außenschicht einer neugebildeten Quecksilberoberfläche im Vakuum bestehen bleibt, wird hier nicht entschieden. Immerhin legen die experimentellen Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlüsse die Vermutung nahe, daß die mehrfach experimentell fest-

1) Erst bei Glühtemperatur wird die Nähewirkung in der Oberfläche so groß, daß Elektronen befreit werden können. Vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. 75. 8. 781. 1924.

gestellte Elektronenatmosphäre an Metallen¹⁾ mindestens teilweise durch die Versuchsanordnung entstanden sein könnte, entweder durch die zu ihrem Nachweis angelegten hohen Feldstärken, oder durch die Hinzufügung nach außen gerichteter Molekularkräfte mittels der sehr dicht herangebrachten Gegenelektrode. (Die z. B. von Hrn. Hoffmann angelegten Feldstärken von 10^6 Volt/cm sind etwa von der gleichen Größenordnung wie die bei Wasser in der Doppelschicht selbst bestehende Feldstärke.²⁾ Über die Größe der Feldstärke in den Doppelschichten der Metalle ist noch nichts bekannt.)

39. Nach hinreichend langer Berührung des Quecksilbers mit dem zerstäubenden Gas treten negative Träger in großen Mengen auf, während die Zahl der positiven Träger abnimmt (17, 18, 19). Die Zahl der Elektronen in der Oberschicht ist also vermehrt. Zur Deutung kann man annehmen, daß nun auch in der äußersten Molekularschicht gute Nähewirkung besteht (Elektronenatmosphäre), oder daß die freien Elektronen nicht mehr alle in das Innere gezogen werden.

Wenn das Quecksilber im Vakuum in das Sprühgefäß eindestilliert war, und plötzlich zugelassenes Gas die erste Zerstäubung bewirkte, war immer eine außerordentlich starke, rein positive Trägerbildung zu beobachten (19). Die kurze Berührungszeit an der Sprühstelle ist also ohne merklichen Einfluß. Man erhält Träger aus einer Hg-Oberschicht, wie sie im Vakuum bestanden hätte. Dies erklärt auch die gleiche Wirkung verschiedener Gase an vorher gasfreiem Hg.

Die gleiche Wirkung verschiedener Gase nach längerer Gasberührung (16) deutet darauf hin, daß dann alle Gase die negativen Ladungen nahezu gleich gut begünstigen.

Der fördernde Einfluß der Gase auf die Elektronenabgabe der Metalle ist zuerst bei lichtelektrischen Erscheinungen erkannt worden.³⁾ Auch die Sekundärstrahlung an gasfreien Metallen ist geringer als bei Gasgehalt.⁴⁾

1) Vgl. Anm. 1, S. 140.

2) P. Lenard, Problem. kompl. Mol. III. S. 6 u. 13. (Der Exponent muß dort + 5 heißen.)

3) W. Hallwachs, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 8. S. 449, 1906; 14. S. 634. 1912.

4) Vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen S. XIV u. XV. Heidelberg 1925.

Die Oberflächenspannung des Quecksilbers ist von der Anwesenheit eines Gases abhängig, sie steigt nach erster Berührung an und fällt dann allmählich wieder ab.¹⁾ Dies zeigt das Stattfinden von Gasadsorption unmittelbar an.

40. Dem Sprudel- und Strahleffekt ist das Auftreten von Trägern beiderlei Vorzeichens gemeinsam, was nach (39) durch den Gasgehalt der wirksamen Doppelschichten zu deuten wäre.

Wir haben beim Sprudeln zwei Fälle einer Umkehr des überwiegenden Vorzeichens: erstens durch Änderung der Quecksilberhöhe (28) und zweitens durch Änderung der Gasgeschwindigkeit (29). In beiden Fällen ändert sich die Berührungszeit der Gasblasen mit dem Hg. Diese Zeit ist kurz bei geringer Tiefe und bei großer Gasgeschwindigkeit, beidemal überwiegt das positive Vorzeichen. Bei langsamem Gasstrom oder bei hoher Quecksilbersäule überwiegt das negative Zeichen.

Der Strahleffekt gleicht ebenfalls zunächst einer Zerstäuberwirkung an gealterter Oberfläche mit negativen Ladungen. Dabei wird aber die Oberfläche erneuert und gleich wieder zerstäubt, letzteres gibt nur positive Träger. Außerdem wird die Oberfläche des Hindernisses ebenfalls eine Doppelschicht besitzen, die ihrerseits in zunächst noch unbekannter Weise die Trägerbildung beeinflusst.

Die Versuchsergebnisse sind daher beim Strahl recht mannigfaltig. Beim Strahl auf Eisen (32) überwiegt das positive Zeichen. Auf der festen Auffallfläche tritt die Zerstäuberwirkung besonders hervor. Größere Strahlgeschwindigkeit steigert ebenfalls diesen Effekt. Beim Fall auf Hg (33) sind nahezu gleichviel positive und negative Träger vorhanden. Der Aufprall ist nicht so heftig, es wird hauptsächlich nur die gealterte Oberschicht zerrissen. Der Vorgang ist jedoch durch eine Art Sprudelwirkung verwickelt, indem Gasblasen durch die Tropfen in das Innere der Quecksilberwanne gebracht werden, die wieder aufsteigen. Außerdem ist die Wegführung der gebildeten Träger durch die Wellen- und Blasenbildung in so unübersichtlicher Weise gestört, daß die schließlich gemessene Trägermenge wohl keinen sicheren Schluß auf die Doppelschicht erlaubt.

1) I. Stöckle, Wied. Ann. 66. S. 499. 1898; G. Meyer, Wied. Ann. 66. S. 523. 1898.

41. Trotz seiner verwickelten Art gestattet auch der Strahl-effekt zusammen mit den beiden anderen wirksamen Vorgängen eine rohe Abschätzung der Ausbildungszeit des Gaseinflusses.

Beim Sprüher ist die Zeit für die Gaswirkung auf die zu zerreißende Oberfläche am kürzesten. Aus erzeugter Tröpfchen-größe, Querschnitt der Sprühfläche und pro Sekunde zerstäubter Flüssigkeitsmenge findet man sie zwischen 10^{-3} und 10^{-7} sec. In solch außerordentlich kurzer Zeit wirkt das Gas noch nicht merklich auf die Doppelschicht ein.

Beim Sprudel- und Strahleffekt bleiben die Doppelschichten vor ihrer Zerreißung längere Zeit bestehen. Das absorbierte Gas begünstigt dann die Bildung negativer Träger.

Berechnet man beim Sprudeleffekt die Lebensdauer einer Blase (aus Blasengröße und durchsprudelndem Gasvolumen) für den Fall, daß gleichviel positive und negative Träger auftreten (28, 29), so ergibt sich das Alter derjenigen Oberflächen, die gleichviel positive und negative Ladungen enthalten, zu $5 \cdot 10^{-2}$ bis 10^{-3} sec.

Ähnliche Zeiten findet man beim Strahl, wenn man die Fallzeiten der Tropfen aus Ausflußgeschwindigkeit und Fall-gesetzen berechnet. Während des Fallens wirkt das umgebende Gas auf die Oberfläche der Tropfen. Beim Zerstäuben am Hindernis treten dann stets negative Träger auf und zwar in nahezu gleicher Menge, wie die positiven. Bemerkenswert ist vor allem die Tatsache, daß mit abnehmender Fallzeit die positiven Träger zahlreicher werden. Man findet beim Strahl eine Zeit von der Größenordnung 10^{-2} sec für die Ausbildung gleichviel positiver und negativer Belegungen in der Ober-schicht.

Zusammenfassend ergibt sich also: In der im gasfreien Zustand nur positiven Oberschicht des Quecksilbers treten bei Berührung mit Gas nach etwa 10^{-3} Sek. so viel negative Träger auf, daß ihre Zahl derjenigen der positiven gleichkommt.

42. Das Auftreten negativer Träger an Glas und Eisen (22, 23) ist ebenfalls durch das Alter der auftreffenden Queck-silberspritzer erklärbar. Der Unterschied in der Wirkungs-weise von Glas und Eisen deutet außerdem auf das Bestehen einer entsprechenden, an der Oberfläche dieser Stoffe sitzenden Doppelschicht hin, die dabei zerrissen wird. Die Bevorzugung

negativer Ladungen bei Eisen steht in Übereinstimmung mit seiner Stellung in der Spannungsreihe im Vergleich zu Quecksilber. Auf solche, an festen Oberflächen auftretende Doppelschichten hat bereits Hr. Lenard hingewiesen.¹⁾

43. Die Begünstigung negativer Träger durch die am Sprüher untersuchten Amalgame (34—37) geht parallel der Stellung ihrer Fremdmetalle in der Spannungsreihe, die ja ein Maß ist für ihre Fähigkeit, Elektronen abzugeben. Während die adsorbierten Gase wohl nur die Elektronenabgabe aus den Quecksilberatomen begünstigen, geben die im Amalgam anwesenden elektropositiven Metalle, besonders also hier Zink, selbst leicht Elektronen her.

Während bei reinem Hg und $120 \text{ cm}^3/\text{sec}$ Luftstrom die maximale Trägergröße etwa $50 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ Radius ist (7), wächst sie an frischen Zn-Amalgamen auf das Doppelte (35). Die großen negativen Träger dürften ebenfalls aus Quecksilber bzw. Amalgam bestehen.

Das gleichzeitige Auftreten großer positiver Träger läßt vermuten, daß der ganze, durch das elektropositive Fremdmetall erleichterte Elektronenbefreiungsvorgang nunmehr in einer doppelt so dicken Schicht vor sich geht. Es fänden sich also jetzt in einer etwa $200 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ dicken Schicht durch Näherwirkung entstandene positive und negative Komplexe vor. Die gleiche Größe beider Trägerarten wäre verständlich durch die Annahme, daß keine übereinanderliegende Doppelschicht vorhanden ist, sondern daß beide Ladungen hauptsächlich nebeneinander liegen. (Das Auftreten mehrfach geladener Träger ist hierbei wegen der großen Abstände der Ladungen ebenso unwahrscheinlich wie bei der Annahme übereinander liegender Doppelschichten.) Man könnte dabei annehmen, daß die in der Grenzschicht befreiten Elektronen jetzt nicht mehr so stark in das Innere gezogen werden. Das baldige Verschwinden der großen positiven Träger bleibt allerdings noch unverständlich.

44. Die Ergebnisse der hier durchgeführten vergleichenden Untersuchung aller drei Trägerbildungsvorgänge (Zerstäuben, Sprudeln, Strahl) führen auch zu neuer Deutung der in der

1) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 47. 8. 466. 1915.

Einleitung genannten Arbeiten über Trägerbildung bei Quecksilber, wobei sich kein Widerspruch ergibt.

Hr. Becker¹⁾ findet beim Strahl in Übereinstimmung mit Vorliegendem (32, 33) stets beide Vorzeichen. Da die Vorzeichenverhältnisse nach unseren Versuchen sehr vom Alter (Gasgehalt) des Quecksilbers, sowie von der jeweiligen Art des Abreißvorganges abhängen, erscheinen die besonderen Beobachtungen, vornehmlich über den Gaseinfluß (vgl. die Einleitung) nicht unverständlich.

Die Herren Coehn und Duhme²⁾ fanden beim Sprudeln die Gesamtladung des Gases stets positiv. Ob auch negative Träger dabei waren, kann man aus den Versuchen nicht sehen. In gewissen Fällen kehrte sich das Vorzeichen um (vgl. Anm. zu 28). Dies ist wohl ebenso wie die stets beobachtete zeitliche Abnahme der Wirkung durch die zunehmende Gasbeladung und Entstehung negativer Ladung, entsprechend unseren Ergebnissen (17, 19, 39), zu erklären.

Im übrigen sind alle beobachteten Erscheinungen in guter Übereinstimmung mit den von Hrn. Lenard auf Grund von Hrn. A. Beckers Beobachtungen an Quecksilber³⁾ entwickelten Vorstellungen⁴⁾, wonach die Elektrizitätsentwicklung an Quecksilber im Abreißen schon vorher elektrisch geladener Hg-Molekülkomplexe aus der Oberfläche besteht.

Zusammenfassung

1. Reines, gasfreies Quecksilber gibt beim Zerstäuben nur positive Träger (4).
2. Die Träger bestehen aus Quecksilber, was aus Spektralbeobachtungen (9, 10) und ihrem eigentümlichen Verhalten in der Kälte (11—15) geschlossen wird.
3. Quecksilber, das mit Gas in Berührung war, gibt auch negative Träger (17, 19). Die dazu nötige Berührungszeit beträgt etwa 10^{-2} sec (41).
4. Alle Gase verhielten sich dabei, soweit sie untersucht werden konnten, gleich (16).

1) a. a. O.

2) a. a. O.

3) A. Becker, a. a. O. 1909 u. 1910.

4) P. Lenard, a. a. O. 1914 u. 1915.

5. Unedle Metallspuren bedingen ebenfalls negative Träger (34). Es ergibt sich daraus eine empfindliche Prüfmöglichkeit auf Reinheit des Quecksilbers (5).

Daraus werden folgende Schlüsse gezogen:

1. Reines Quecksilber hat im gasfreien Zustand eine positive Oberschicht (38). Eine merkliche Elektronenatmosphäre besteht nicht (38).

2. Zur Erklärung wird angenommen, daß in der äußersten Molekülschicht nur geringe Nähewirkung vorhanden ist, entsprechend dem dort geringen inneren Druck der Molekularkräfte. Außerdem ist anzunehmen, daß freie Elektronen durch die Molekularkräfte stets nach dem Innern gezogen werden (38).

3. Die Dicke der elektronenarmen Schicht ergibt sich zu 100 bis $200 \cdot 10^{-8}$ cm. Dies wird ungefähr dem Radius der Wirkungssphäre bei Quecksilber entsprechen (38).

4. Adsorbierte Gase fördern die Elektronenabgabe der Quecksilbermoleküle, so daß die Oberfläche dann auch negative Ladungen enthält (39).

5. Unedle, in Quecksilber gelöste Metalle geben entsprechend ihrer Stellung in der Spannungsreihe leichter Elektronen her als das reine Quecksilber, wodurch ebenfalls negative Ladungen in der Oberfläche entstehen (43).

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Hrn. Geheimrat Prof. Lenard und Hrn. Prof. A. Becker ausgeführt. Für die vielen Ratschläge möchte ich ihnen auch hier den herzlichsten Dank aussprechen.

(Eingegangen 18. März 1926)

3. *Berichtigung zu meiner letzten Notiz*¹⁾; *von Otto Blüh*

In einer kurzen Mitteilung habe ich unlängst zu zeigen geglaubt, daß sich die Ergebnisse einer früheren Publikation²⁾ sehr gut theoretisch deuten lassen. Unterdessen hat mir Hr. Prof. König-Gießen freundlicherweise mitgeteilt, daß beim Ansatz und der Durchführung der Berechnung Fehler unterlaufen sind, und daß richtig $H\nu = C/(1 + \alpha\sqrt{\nu})$ und nicht $C \cdot (1 + \alpha\sqrt{\nu})$ resultiert. — Es wäre dann der Ausdruck $\frac{H_2\nu_2}{H_1\nu_1} = \frac{(1 + \alpha\sqrt{\nu_1})}{(1 + \alpha\sqrt{\nu_2})} < 1$, während er sich experimentell als > 1 ergibt. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment wird voraussichtlich, wie schon in der ersten Publikation²⁾ angedeutet, darin ihre Erklärung finden müssen, daß bei dem Mitschwingen der Kolloidpartikel im Wechselfeld eine Gleitung stattfindet, welche um so größer sein wird, je größer die Wechselzahl ist.

Prag, 3. Mai 1926.

1) O. Blüh, Ann. d. Phys. 79. S. 143. 1926.

2) O. Blüh, Ann. d. Phys. 78. S. 177. 1925.

4. Ein neues Meßprinzip zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstante gut leitender Substanzen; von H. Zahn

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten leitender Substanzen, speziell von Elektrolytlösungen, sind bisher im wesentlichen Resonanzmethoden angewandt worden. Außer diesen ist zu nennen das prinzipiell einfachste und einwandfreieste Verfahren in der Brücke nach Nernst; doch läßt dieses auch in den neueren Gestaltungen die Verwendung sehr hoher Frequenzen bisher noch nicht zu und ist daher nur für die Untersuchung von Substanzen von verhältnismäßig kleinem Leitvermögen brauchbar. Ferner ist zu erwähnen die mehrfach benutzte Methode der Kraftwirkungen, für die in neuerer Zeit eine theoretisch elegante Ausführungsart von Fürth¹⁾ angegeben worden ist; ein einwandfreier Nachweis ihrer experimentellen Brauchbarkeit ist bisher jedoch noch nicht erbracht. Die genannten Verfahren erlauben es jedenfalls vorläufig noch nicht, Substanzen eines Leitvermögens, wie es konzentriertere Elektrolytleitungen besitzen, auch nur qualitativ zu untersuchen. Dieses letztere leistet zwar eine von mir²⁾ benutzte Methode, bei der die Beugung elektrischer Wellen an dielektrischen Zylindern Verwendung findet; es erscheint jedoch ziemlich aussichtslos, auf diesem Wege zu quantitativen Ergebnissen zu gelangen.

Von einer Besprechung der bisher zu Meßzwecken verwendeten Methoden mit Berücksichtigung ihrer Vor- und Nachteile soll hier Abstand genommen werden, da dieser Gegenstand neuerdings von Walden und Ulich bzw. Walden, Ulich und Werner³⁾ ausführlich diskutiert worden ist. Da-

1) R. Fürth, Ztschr. f. Phys. 22. S. 93. 1924 u. Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924.

2) H. Zahn, Ztschr. f. Phys. 31. S. 362. 1925.

3) P. Walden u. H. Ulich, Ztschr. f. phys. Chem. 110. S. 43. 1924 u. P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, ebenda 115. S. 177. 1925 u. 116. S. 261. 1925.

gegen soll ein prinzipieller Vergleich gezogen werden zwischen der Leistungsfähigkeit der Resonanzmethode als derjenigen, die bisher die weitestgehenden Resultate geliefert hat und einer neuen, die ich als Methode der Dekrementmessung bezeichnen will und zwar im Hinblick auf ihre Eignung zur speziellen Untersuchung gut leitender Substanzen. Dabei soll der Begriff der Resonanzmethode weitgezogen werden, so daß sie auch die Wellenlängen- und die als zweite Drudesche bezeichnete Methode mit einbegreift, während z. B. Walden und Ulich¹⁾ sie auf den Fall quasistationärer Strömung beschränken. Allerdings will auch ich in der nachstehenden Betrachtung der besseren Durchsichtigkeit halber nur den quasistationären Fall behandeln; die sich dabei ergebenden Schlußfolgerungen beanspruchen aber weitergehende Gültigkeit.²⁾

Es werde betrachtet: ein schwingungsfähiges System, bestehend aus lokalisierter Kapazität C , Induktivität L , Ohmschem Widerstande R ; das zu untersuchende Dielektrikum der Dielektrizitätskonstante ϵ und der Leitfähigkeit σ erfülle und umgebe den Kondensator, so daß diesem ein Widerstand W parallel geschaltet sei. Wie schon Mizuno³⁾ gezeigt hat, kann man für ein derartiges System die Eigenperiode τ und das Dekrement δ in der üblichen Form hinschreiben

$$(1) \quad \tau = 2\pi \sqrt{\frac{4L^2 C'^2}{4LC' - R'^2 C'^2}} \quad \text{bzw.} \quad n = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC'} - \frac{R'^2}{4L^2}}$$

$$(2) \quad \delta = \frac{R'}{2L} \tau$$

wobei an Stelle des Widerstandes R jetzt tritt $R' = R + \frac{L}{WC}$

der Kapazität C

$$C' = \frac{CW}{(W + R)}$$

d. h., die Parallelschaltung von W zu C wirkt wie das Vorschalten eines Widerstandes L/WC bei gleichzeitiger Verkleinerung der Kapazität. Damit das System schwingungsfähig bleibt, muß in bekannter Weise gelten

$$(3) \quad \frac{4L}{C'} > R'^2$$

1) a. a. O. S. 51.

2) Vgl. die nachfolgende Arbeit von H. Hellmann u. H. Zahn.

3) T. Mizuno, Ann. d. Phys. 4. S. 811. 1901.

Bei einem Kondensator, wie er hier vorausgesetzt wird, ist bekanntlich das Produkt $WC = 1,11 \cdot 10^{-12} \text{ s} / 4 \pi \sigma$, wenn W in Ohm, C in Farad gemessen wird, also unabhängig von Größe und Form des Kondensators. Wenn das Dielektrikum einigermaßen leitet, so wird die Dämpfung der Eigenschwingungen im wesentlichen durch die Verluste im Dielektrikum bedingt sein. Besteht also der äußere Schließungskreis etwa aus dickem Kupferdraht, so wird man dessen Widerstand R unbedenklich gegen L/WC vernachlässigen können; ebenso aber wird man ohne merklichen Fehler R gegen W selbst als klein ansetzen dürfen; denn wenn der Widerstand W im Kondensator auch nur einigermaßen mit R vergleichbar wird, so wirkt der Kondensator nicht mehr als solcher und das System verliert seine Fähigkeit zu Eigenschwingungen. Nur bei sehr geringer Leitfähigkeit, wenn also W auch bei beträchtlichen Werten von C sehr groß ist, kann R mit L/WC vergleichbar werden¹⁾; in den hier interessierenden Fällen mäßiger und guter Leitfähigkeit des Dielektrikums kommen nur solche Anordnungen in Betracht, bei denen man unbedenklich R gegen LW/C und gleichzeitig gegen W selbst vernachlässigen darf. Dann nehmen die obigen Gleichungen (1) und (2) die Form an

$$(1') \quad n = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{C}{L} - \frac{1}{4W^2}}$$

$$(2') \quad \delta = \frac{1}{2WC} \tau = \frac{18\pi\sigma}{s} \cdot 10^{11} \cdot \tau$$

und die Bedingung dafür, daß das System schwingungsfähig bleibt, ist

$$(3') \quad L < 4W^2C$$

Es werde nun folgende Versuchsanordnung angenommen. Das vorstehend beschriebene System werde von einem Gene-

1) Bei den Versuchen von Walden, Ulich und Werner dürfte im allgemeinen R gegen L/WC nicht zu vernachlässigen gewesen sein. Aus ihren Angaben berechnet sich, daß der metallische Widerstand R ihres Systems bei Berücksichtigung des Skineffektes etwa 18 Proz. von L/WC betrug, wenn $W = 10000$ Ohm war, entsprechend den verhältnismäßig geringen Leitfähigkeiten der von ihnen untersuchten Lösungen. Übrigens entsprach ihre Versuchsanordnung nicht ganz der oben angenommenen, worauf an einer anderen Stelle dieser Arbeit zurückzukommen ist.

rator ungedämpfter Schwingungen gleicher Frequenz in äußerst loser Koppelung angeregt. Wird jetzt die aus einer Elektrolytlösung bestehende Kondensatorfüllung ersetzt durch eine andere gleichen Leitvermögens, aber etwas kleinerer Dielektrizitätskonstante, so ist die Resonanz gestört, kann aber durch Hinzufügen einer kleinen Kapazität wieder hergestellt werden. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen; entweder man fügt eine kleine verlustfreie Kapazität hinzu, bis wieder der frühere Betrag von C erreicht ist; dann bleibt auch das Produkt WC ungeändert, d. h. Frequenz und Dekrement sind die gleichen wie vorher. Oder aber man stimmt ab, indem man die Größe des Kondensators C , etwa durch Verringern des Plattenabstandes ändert, wodurch zugleich W verkleinert wird. Aus Gleichung (1'), die sich auch schreiben läßt:

$$(1'') \quad n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{1}{4W^2C^2}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC} - \left(\frac{18\pi\sigma}{s} \cdot 10^{11}\right)^2}$$

ersieht man, daß man durch Vergrößern der Kapazität zwar n wieder auf den früheren Betrag zurückführen kann, aber nicht gleichzeitig auch das Dekrement b ; vielmehr ist dieses nach Gl. (2') jetzt vergrößert im Verhältnis $s:s'$. Wird die Einstellung auf Resonanz durch den Maximalausschlag eines auf den Stromeffect ansprechenden Meßinstrumentes festgestellt, so wird dieser in dem betrachteten Falle im Verhältnis $s'^2:s^2$ verkleinert. Natürlich ist es, wie dies auch Gl. (1'') zeigt, ebenso zulässig, die Abstimmung auf Resonanz durch Verändern der Induktivität L vorzunehmen. Bei konstant gehaltener Periode ist also die relative Dekrementsänderung

$$(4) \quad \frac{\Delta b}{b} = - \frac{\Delta s}{s}$$

Es ist zu beachten, daß diese Beziehung bis zu beliebig hohen Dekrementen, also bis an den durch Gl. (3') gegebenen aperiodischen Grenzzustand anwendbar bleibt.

Im Gegensatz hierzu ist die Resonanzmethode nur so lange brauchbar, als das Dekrement des Schwingungskreises klein ist. Um den Bereich ihrer Anwendbarkeit zu übersehen, muß man zwei Fragen untersuchen: erstens, welche prozentuale Frequenzänderung durch eine kleine Änderung der Kapazität bzw. der Dielektrizitätskonstante hervorgebracht

wird; zweitens mit welcher Genauigkeit diese Frequenzänderung bei dem zugehörigen Dekrement des Systems gemessen werden kann. Die zweite Frage, obschon von ausschlaggebender Bedeutung, braucht hier nicht weiter behandelt zu werden, da sie durch die wohlbekannte Diskussion der Resonanzkurve¹⁾ ihre Erledigung findet. Zur Beantwortung der ersten Frage betrachtet man die aus Gl. (1'') erhaltene relative Frequenzänderung

$$(5) \quad \frac{\Delta n}{n} = - \frac{\Delta C}{C} \left(1 - \frac{1}{2} A \right), \text{ wo } A = \frac{4 W^2 C}{4 W^2 C - L}$$

die, auf die Änderung der Dielektrizitätskonstante bezogen, die Form annimmt

$$(5') \quad \frac{\Delta n}{n} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\varepsilon \mathfrak{A} - 2 \mathfrak{B}^2}{\varepsilon \mathfrak{A} - \mathfrak{B}^2}$$

Hierin ist $\mathfrak{A} = \frac{9 \cdot 10^{11}}{2 \mathfrak{C}}$; $\mathfrak{B} = 18 \pi \sigma \cdot 10''$

wenn \mathfrak{C} die in Zentimetern ausgedrückte Kapazität des ungefüllten Kondensators bedeutet.

Man sieht, daß der praktisch verwendbare Maximalwert von $\Delta n/n$ erhalten wird für sehr große Werte von W , bzw. sehr schlechte Leitfähigkeiten σ . In diesem Falle ist $\frac{\Delta n}{n} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta C}{C}$ bzw. $= - \frac{1}{2} \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$. Mit wachsendem Leitvermögen, d. i. zunehmendem Dekrement nimmt $\Delta n/n$ ab, wird = 0 für $2 W^2 C = L$ bzw. für $\varepsilon \mathfrak{A} = 2 \mathfrak{B}^2$. Nach Überschreitung dieses Punktes wächst $\Delta n/n$ mit umgekehrtem Vorzeichen sehr schnell auf den Wert ∞ , der für $4 W^2 C = L$ oder $\varepsilon \mathfrak{A} = \mathfrak{B}^2$, d. i. im aperiodischen Grenzfalle erreicht wird. Dieses zunächst paradox anmutende Wiederauwachsen erklärt sich einfach dadurch, daß bei sehr großer Dämpfung die Frequenz schließlich selbst = 0 wird. Praktische Bedeutung hat dieser durch die Werte $2 W^2 C < L < 4 W^2 C$ eingegrenzte Bezirk schon deswegen nicht, weil in ihm die Dekremente so hoch sind, daß nur einigermaßen scharfe Resonanzeinstellungen unmöglich sind.

Das für die Resonanzmethode brauchbare Gebiet möge durch ein Zahlenbeispiel veranschaulicht werden. Es werde

1) Für die Berechnung sei z. B. auf die praktische Tabelle XI in Zennecks Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie verwiesen.

ein System betrachtet, dessen Konstanten seien: $L = 1,10^{-7}$ Henry, $C = 1,10^{-11}$ Farad; der metallische Widerstand sei verschwindend klein. Dann ist die Kapazität des ungefüllten Kondensators $\mathcal{C} = 9/\epsilon$ cm oder für $\epsilon = 80$ $\mathcal{C} = 0,111$ cm, so daß $W = \frac{\lambda}{4\pi\sigma\mathcal{C}} = \frac{0,716}{\sigma}$ Ohm beträgt. Für $\sigma = 0$ ist dann die Frequenz $n = 1,592 \cdot 10^8$, entsprechend einer Wellenlänge von 189 cm. Praktisch dürfte es nicht möglich sein, ein derartig kurzwelliges System so herzustellen, daß es noch einigermaßen als quasistationär betrachtet werden kann; die hohe Frequenz mußte indessen gewählt werden, um in das Gebiet hoher Leitfähigkeiten vordringen zu können.

In der nachstehenden Tabelle sind enthalten die Frequenzen n und die Eigendekremente b , die das System bei Füllung des Kondensators mit verschiedenen leitenden Flüssigkeiten von gleicher Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 80$) annimmt. Die vorletzte Rubrik enthält die relativen Frequenzänderungen $\Delta n/n$, die einer Änderung der Dielektrizitätskonstante um ein Prozent entsprechen. In der letzten Vertikalreihe endlich steht die zugehörige Abnahme des Resonanzausschlages, den ein auf den Stromeffect ansprechendes Meßinstrument anzeigen würde, allein infolge der Verstimmung des Systems durch Änderung von ϵ , wenn dabei das Dekrement selbst konstant bliebe; sie ist berechnet aus dem Verlauf der Resonanzkurve bei dem zugehörigen Dekrement. Diese Ausschlagsabnahme gibt also ein Maß für die Schärfe, mit der die Resonanzlage eingestellt werden kann. Tatsächlich ändert sich die Größe des Ausschlages in der Resonanzlage, d. h. wenn man wieder auf Resonanz einstellt, nach Gl. (4), da sich das Dekrement

Tabelle

σ	n	b	$\Delta n/n$	
$1,10^{-4}$	$1,592 \cdot 10^8$	0,044	0,005	34 %
5	1,591 "	0,222	0,005	2
$1,10^{-3}$	1,584 "	0,446	0,00498	0,5
5	1,489 "	2,374	0,0048	0,018
7	1,388 "	3,577	0,0034	0,003
$1,10^{-2}$	1,126 "	6,28	0,0000	0,000
1,5	0,797 "	13,31	0,147	0,4
2	0,000			

um den gleichen prozentischen Betrag wie die Dielektrizitätskonstante, d. i. um 1 Proz. ändert, wegen des quadratischen Ansprechens des Meßinstrumentes um 2 Proz.

Die Tabelle zeigt, daß es für den betrachteten Fall vorteilhaft ist, die Änderung der Dielektrizitätskonstante nach der Resonanzmethode, d. h. aus der Verschiebung der Resonanzlage zu bestimmen bei Leitfähigkeiten unter $5,10^{-4}$; bei höheren Werten von σ ist die Einstellschärfe zu gering. Diese Unschärfe ist im wesentlichen bedingt durch den Einfluß der Dämpfung auf den Verlauf der Resonanzkurve, während die Abnahme von $\Delta n/n$ bis hart an die kritische Leitfähigkeit $1,10^{-2}$ verhältnismäßig wenig stören würde. Hier setzt die Dekrementsmethode ein, welche in dem ganzen Leitfähigkeitsgebiet bis zu $\sigma = 2,10^{-2}$, wo das hier betrachtete System aperiodisch wird, für 1 Proz. Dielektrizitätskonstantenänderung eine Ausschlagsänderung von 2 Proz. in der Resonanzlage liefert. Dabei ist die für die Resonanzmethode so nachteilige Unschärfe der Resonanzlage hier ein Vorteil, da Unsicherheiten der Einstellung die Größe des Maximalausschlages um so weniger beeinflussen, je höher das Dekrement ist.

Bisher war die Dekrementsmethode für den Fall behandelt, daß dabei die Periode des Systems konstant gehalten wird; d. h. daß bei der experimentellen Ausführung mit konstant gehaltener Erregerfrequenz gearbeitet und eine durch Einfüllen einer Lösung anderer Dielektrizitätskonstante bewirkte Verstimmung des Systems durch Variieren der Kapazität oder Induktivität in diesem beseitigt wird. Man könnte aber auch versuchen, die Wiedereinstellung auf Resonanz durch Frequenzänderung der Erregerschwingungen zu bewirken. In diesem Fall wäre die Dekrementsänderung nicht durch Gl. (4) gegeben, da ja die Schwingungsdauer τ mitgeändert würde. Im Falle geringer Dämpfung wäre dieses Verfahren unempfindlicher als das bisher betrachtete. Denn es kann bei kleinem Dekrement

$\tau = 2\pi\sqrt{LC}$ gesetzt werden, b somit $= \frac{\pi}{W}\sqrt{\frac{L}{C}}$; es würde

also bei kleinen σ -Werten die prozentuale Dekrementsänderung

$$\frac{\Delta b}{b} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta C}{C} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta \sigma}{\sigma} \text{ sein. Bei stärkerer Dämpfung hin-}$$

gegen, wenn τ durch den Einfluß des Widerstandsgliedes zunimmt, wächst auch $\Delta b/b$ wieder; es ist

$$\frac{\Delta b}{b} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta C}{C} \frac{4W^2 C}{4W^2 C - L} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta C}{C} \cdot A$$

Der Faktor A wächst von dem Werte $A = 1$ für hohen Widerstand W auf $A = 2$ für $2W^2 C = L$ (im betrachteten Zahlenbeispiel für $\sigma = 1 \cdot 10^{-2}$), von da ab sehr schnell gegen ∞ für den aperiodischen Grenzfall. Die gleichzeitig erfolgende Dekrementszunahme ist geringer als die von A bzw. $\Delta b/b$; allgemein gilt $b \sim \sqrt{A-1}$, wie dies die folgende kleine Tabelle zeigt:

$L = 2$	$W^2 C$	$A = 2$	$b = 6,28 \sqrt{\frac{1}{A-1}}$
3	"	4	" $\sqrt{3}$
3,5	"	8	" $\sqrt{7}$
3,7	"	13,3	" $\sqrt{12,3}$
3,9	"	40	" $\sqrt{39}$
4	"	∞	∞

Die Empfindlichkeit des Dekrements gegen eine Kapazitätsänderung wächst bei zunehmendem Dekrement rascher als das Dekrement selbst. Die Messung einer Dielektrizitätskonstantenänderung würde also auf diesem Wege um so genauer, je mehr man sich dem aperiodischen Grenzfalle nähert. Allerdings dürfte die experimentelle Ausführung dieses Verfahrens auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen, da eine Variation der Erregerfrequenz mit Intensitätsänderungen verbunden ist, die gerade bei Dekrementsmessungen außerordentlich störend wirken. Das zuerst behandelte Verfahren, mit konstant gehaltener Erregerfrequenz zu arbeiten, ist daher aus experimentellen Gründen vorzuziehen.

Es möge noch kurz die Abänderung der Resonanzmethode besprochen werden, nach der Walden, Ulich und Werner gearbeitet haben. Diese unterscheidet sich von der hier behandelten Anordnung dadurch, daß bei ihnen ein beträchtlicher Teil der Gesamtkapazität verlustfrei, d. h. nicht von der zu untersuchenden Lösung erfüllt war. Zwar bedeutet dies prinzipiell einen Nachteil, indem eine Kapazitätsänderung im „Elektrolytkondensator“ eine kleinere relative Frequenzänderung bedingt als in dem hier angenommenen Falle; andererseits

aber auch einen Vorteil, indem dadurch die Dämpfung des Systems herabgesetzt und der praktische Anwendungsbereich des Verfahrens nach der Seite der höheren Leitfähigkeiten erweitert wird. Wie aus dem Vergleich der beiden letzten Vertikalreihen der ersten Tabelle hervorgeht, dürfte dieser Vorzug den genannten Nachteil überwiegen; man kann aber aus Überschlagsrechnungen ersehen, daß die prinzipielle Überlegenheit der Dekrementsmethode bei der Untersuchung besser leitender Substanzen auf diese Weise nicht ausgeglichen werden kann.

Für die praktische Anwendung aller Methoden auf gut leitende Substanzen ist es erforderlich, möglichst hohe Frequenzen zu benutzen, bei denen die hier angenommenen quasistationären Verhältnisse nicht realisierbar sind; der Einfluß der verteilten Kapazität im System kann dann nicht mehr unberücksichtigt bleiben. Gewissermaßen erhält man dadurch von selbst die Anordnung von Walden, Ulich und Werner. Die Behandlung der Dekrementsmethode für einen nichtquasistationären Schwingungskreis wird in der folgenden, gemeinsam mit Hrn. Hellmann unternommenen Untersuchung gegeben.

Kiel, Physik. Institut der Universität, im April 1926.

(Eingegangen 11. April 1926)

**5. Die Dielektrizitätskonstanten gut leitender
Elektrolytlösungen;
von H. Hellmann und H. Zahn**

I. Meßmethode

Daß die Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels durch Auflösen eines Körpers Änderungen erfährt, und zwar im allgemeinen solche, die der Mischungsregel nicht entsprechen, ist zu erwarten und bekanntlich auch experimentell nachgewiesen. Der Einfluß, den das Einfügen des Körpers bewirkt, kann ein zweifacher sein; erstens kann die Zahl der in der Volumeinheit befindlichen Dipole geändert werden, wobei je nach dem Moment der hineingebrachten Dipole Erhöhung oder Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante eintreten kann.¹⁾ Zweitens aber können durch das Auflösen die Dipole des Lösungsmittels durch hineingebrachte Ionen in ihrem Einstellungsvermögen auf äußere elektrische Kräfte behindert werden, was sich in einer Abnahme der Dielektrizitätskonstante zeigen muß.²⁾ Während bei nicht leitenden Lösungen nur die erste der beiden Möglichkeiten in Betracht kommt, muß man bei elektrolytisch leitenden grundsätzlich eine Abnahme wenigstens für die Teile des Lösungsmittels annehmen, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Ionen befinden; hiernach müßte in stark konzentrierten Lösungen eine erhebliche Herabsetzung der Dielektrizitätskonstante eintreten. Andererseits aber darf man auch auf eine Zunahme schließen; im Sinne der älteren Dissoziationstheorie durch die Wirkung der undissoziierten Moleküle, welche Dipoleigenschaften besitzen könnten oder bei Annahme vollkommener Dissoziation durch die Bildung von Komplexionen, wodurch dipolartige Gebilde in Er-

1) O. Blüh, Ztschr. f. Phys. Chem. 106. S. 341. 1923; J. Errera, Kolloidztschr. 31. S. 59. 1922; 32. S. 157. 240. 373. 1923.

2) C. Gerthsen, Diss. Kiel, S. 95. 1922; P. Debye u. E. Hückel, Phys. Ztschr. 24. S. 205. 1923. Experimentelle Untersuchungen dazu E. Sommer, Diss. Berlin 1923.

scheinung treten könnten.¹⁾ Ob eine solche Erhöhung der Dielektrizitätskonstante existiert und ob sie die immer zu erwartende Erniedrigung überwiegen kann, ist nur auf experimentellem Wege zu entscheiden.

Ein derartiges Verhalten scheint nun tatsächlich durch die in letzter Zeit erschienenen Untersuchungen von Walden, Ulich und Werner²⁾ dargetan zu werden. Diese Autoren finden bei schwachen Konzentrationen zunächst eine Abnahme³⁾ der Dielektrizitätskonstante, die sie im Sinne der Debye-Hückelschen Anschauungen deuten, bei zunehmender Konzentration wenigstens bei nichtwässrigen Lösungen das Eintreten eines Minimums und ein darauf folgendes Anwachsen teilweise sogar über den Anfangswert der Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels hinaus; dieser „aufsteigende Ast“ wird von ihnen durch die Bildung von Komplexionen erklärt. Jedenfalls kann man aus ihren Messungen an sehr verdünnten noch keine Schlüsse auf das Verhalten konzentrierter, zumal wässriger Lösungen ziehen. Der Anwendung ihrer Meßmethode auf solche dürften sich sehr erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellen, die durch das hohe Leitvermögen bedingt sind. Da jedoch die Beeinflussung der Dielektrizitätskonstante durch die gelöste Substanz voraussichtlich bei konzentrierten Lösungen deutlicher in die Erscheinung treten dürfte, als bei verdünnten, so erschien es uns trotz der zu erwartenden beträchtlichen Schwierigkeiten als eine lohnende Aufgabe, eine für das Gebiet der gut leitenden Lösungen brauchbare Meßmethode zu schaffen. Wie wir im Nachstehenden zu zeigen beabsichtigen, ist es uns durch Anwendung eines neuen Meßverfahrens gelungen, die durch das Leitvermögen bedingten Hindernisse wesentlich zu verringern, so daß nunmehr ein ausgedehntes Konzentrations-

1) P. Walden u. H. Ulich, *Ztschr. f. Phys. Chem.* 110. S. 44. 1924.

2) P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, *ebenda* 115. S. 177; 116. S. 261. 1925.

3) Wir bemerken zu ihren Ergebnissen, daß wir die starken Erniedrigungen, die sie bei wässrigen Elektrolytlösungen fanden, nicht bestätigen konnten, vielmehr lassen auch Messungen nach einer Resonanzmethode, deren Empfindlichkeit auch bei leitenden Lösungen wir geprüft haben, einen viel geringeren Abfall der Dielektrizitätskonstante erwarten.

gebiet der Untersuchung zugänglich wird. Auch kann die Aufgabe in dem Sinne als gelöst betrachtet werden, als es jetzt prinzipiell möglich ist, die Dielektrizitätskonstante einer Substanz von einem Leitvermögen bis zu $0,1/(\text{Ohm cm})$ allein aus den Dimensionen der Meßanordnung absolut zu bestimmen. Dies ist insofern von Bedeutung, als die Dielektrizitätskonstante einer so gut leitenden Substanz mit der einer isolierenden nicht verglichen werden kann, d. h. eine Eichung der Apparatur mit Isolatoren grundsätzlich ausgeschlossen ist. Wir müssen allerdings hinzufügen, daß die Genauigkeit, mit der sich Absolutmessungen ausführen lassen, noch nicht sehr befriedigend ist. Wenn wir trotzdem schon über unser Verfahren berichten, so geschieht es einmal, weil für dieses Leitfähigkeitsgebiet bisher überhaupt noch keine Untersuchungsmöglichkeit bestand, dann aber auch, weil es ermöglicht, relative Werte bei beträchtlichen Leitvermögen mit verhältnismäßig großer Genauigkeit zu liefern: beim Vergleich verschiedener Elektrolytlösungen können unter geeigneten Versuchsbedingungen Unterschiede von einem halben Proz. in der Dielektrizitätskonstante mit Sicherheit erkannt werden.

Prinzip der Methode¹⁾

Die Grundlage für die nachstehend beschriebene Methode ist die bekannte Tatsache, daß das Dekrement eines schwingungsfähigen Systems mit durch die Größe der im System enthaltenen Kapazität gegeben ist. Wie man leicht zeigen kann, kommt das Verfahren, Kapazität bzw. Dielektrizitätskonstante aus dem Dekrement zu ermitteln, bei sehr geringer Dämpfung des Systems gegenüber dem sonst üblichen, es durch Resonanzmessungen aus der Frequenz zu bestimmen, nicht in Betracht, wohl aber, und dann mit wesentlichem Vorteil, wenn die Dämpfung so groß wird, daß genaue Resonanzmessungen unmöglich werden. Dieser Fall tritt aber immer ein, wenn das im Kondensator enthaltene Dielektrikum ein einigemaßen beträchtliches Leitvermögen besitzt.

Wir glauben sagen zu dürfen, daß dieses Prinzip zur Messung von Dielektrizitätskonstanten erstmalig von uns zur

1) Eine kurze Beschreibung der Methode befindet sich in der *Phys. Ztschr.* 26. S. 680. 1925.

Anwendung gebracht worden ist. Es ist allerdings zu bemerken, daß Drude¹⁾ in der Abhandlung, in der er die vielbenutzte „zweite Drudesche Methode“ beschreibt, bei Betrachtung des Dämpfungseinflusses auf die Genauigkeit seiner Resonanzeinstellungen zu Beziehungen gelangt ist, die ihn bei weiterer Verfolgung auf unseren Weg hätten führen müssen. Daß er die Möglichkeit, die Dielektrizitätskonstante aus Dekrementbestimmungen zu ermitteln, nicht weiter in Betracht gezogen hat, ist wohl nur dem Zustande zuzuschreiben, daß damals die Hochfrequenzmeßtechnik noch sehr wenig entwickelt war. Auch Coolidge²⁾, der auf Drudes Veranlassung die Dielektrizitätskonstante absorbierender Flüssigkeiten untersucht hat, hätte bei weiterer Diskussion seiner rechnerischen Ergebnisse die Vorzüge der „Dekrements-“ vor der Resonanzmethode erkennen müssen. Wenn man aber beachtet, daß diese Autoren nur eine rohe Abschätzung des Dekrements ihrer Schwingungskreise aus dem mehr oder weniger starken Aufleuchten einer Zehnder-Röhre vornehmen konnten, so versteht man, daß sie diesen Weg gar nicht erst einzuschlagen versuchten.

Theoretische Grundlagen der Methode

Betrachtet werde ein System, das von einem, ungedämpfte Schwingungen aussendenden Oszillator angeregt werde, in so loser Koppelung, daß Rückwirkungen außer acht gelassen werden können. Ferner soll die Eigenfrequenz des Systems der erregenden gleichgemacht sein, also Resonanz bestehen. Auch sei die Frequenz so hoch, daß die Verhältnisse nicht mehr als quasistationär angesehen werden können; dies ist dadurch bedingt, daß die Untersuchung von Dielektrizitätskonstanten die Anwendung um so höherer Frequenzen erfordert, je größer das Leitvermögen ist.

Die einfachste und gebräuchlichste Form für ein solches Gebilde ist die des doppelseitig begrenzten Paralleldrahtsystems. Das vollständige Eintauchen desselben in das zu untersuchende Dielektrikum verbietet sich, da es dann schon bei geringem

1) P. Drude, Wied. Ann. 61. S. 466. 1897; vgl. besonders S. 488 u. folgende.

2) W. D. Coolidge, Wied. Ann. 69. S. 160. 1899.

Leitvermögen die Fähigkeit zu Eigenschwingungen verliert. Umgibt man nur einen Teil der Doppelleitung mit dem Dielektrikum, und zwar einen um so kleineren, je höher die Leitfähigkeit ist, so gelangt man zu der bekannten zweiten Drudeschen Anordnung, bei der dieser Teil durch einen Kondensator ersetzt ist, der das zu untersuchende Dielektrikum enthält.

Es mögen nun die zur rechnerischen Behandlung des Schwingungsvorgangs in einem solchen System üblichen Vereinfachungen wie folgt zusammengestellt werden:

1. Die Kapazität C des Kondensators und der in ihm enthaltene Widerstand W seien verknüpft durch die Beziehung:

$WC = \frac{s}{4\pi\sigma} \cdot 1,11 \cdot 10^{-13} \text{ }^1$), was identisch ist mit der Aussage, daß in dem Medium der Dielektrizitätskonstante s und der Leitfähigkeit σ die Strömungs- mit den elektrischen Kraftlinien zusammenfallen.

2. Die Induktivität sowie die Kapazität der Teile außerhalb des Kondensators seien gleichförmig verteilt, d. h. jede Längeneinheit der Paralleldrahtleitung besitze die gleiche Induktivität bzw. Kapazität. Außerdem soll der Abstand der Paralleldrähte klein gegen die Eigenwellenlänge des Systems sein.

3. Kapazität und Induktivität der kurzen Zuführungsdrähte sowie die der dem Kondensator gegenüberliegenden Brücke mögen vernachlässigt werden.

4. Der Widerstand aller Teile außerhalb des Kondensators sei gegen den Widerstand W im Kondensator zu vernachlässigen, so daß für $W = 0$ das Dekrement des Systems verschwindend klein wäre.

Von diesen gewöhnlich gebrauchten Vereinfachungen müssen wir, da das Problem gerade für Dekrementsmessungen spezialisiert werden soll, die an vierter Stelle genannte fallen lassen. Da jedoch eine exakte Berücksichtigung aller Verluste im System gar nicht vorgenommen werden kann — es handelt sich nicht nur um den Ohmschen Widerstand der Drähte mit Beachtung der Hautwirkung, sondern weiterhin um Verluste durch Strahlung, Energieabgabe an das Meßinstrument,

1) Wir bedienen uns dabei des technischen Maßsystems.

Wirbelstrom- und dielektrische Verluste in der Umgebung —, so soll ihnen durch einen empirisch zu ermittelnden Korrektionsfaktor α Rechnung getragen werden.

Man kann nun in der Weise verfahren, wie dies z. B. Drude¹⁾ getan hat. Wir wollen das Problem in etwas anderer Formulierung behandeln, indem wir die Rechnungsweise der Kabeltheorie benutzen, die für Hochfrequenzsysteme wohl zuerst von Wuckel²⁾ angewendet worden ist, wobei wir uns der gleichen Bezeichnungen bedienen. Es bedeuten demnach R den Leitungswiderstand, L die Induktivität, K die Kapazität und A die Ableitung pro Zentimeter der Doppelleitung. Dann ist

$$(1) \quad \mathfrak{Z} = \sqrt{\frac{R + i\omega L}{A + i\omega K}}$$

die Charakteristik der Leitung bei Einwirkung einer sinusförmigen Wechselspannung der Kreisfrequenz ω . Längs der ganzen als unendlich lang angenommenen Leitung gilt zwischen der Spannung V und dem Strom \mathfrak{Z} die Beziehung

$$(2) \quad V/\mathfrak{Z} = \mathfrak{Z}$$

Ist die Leitung einseitig begrenzt durch einen komplexen Widerstand \mathfrak{R} , so liegt an dessen Enden die Spannungsdifferenz $\mathfrak{Z}\mathfrak{R}$. Macht man $\mathfrak{R} = \mathfrak{Z}$, so verhält sich die einseitig überbrückte Leitung wie eine unendlich lange³⁾, bei welcher keine Reflexion stattfindet. Ist hingegen $\mathfrak{R} \neq \mathfrak{Z}$, so läßt sich das Bestehen der Gl. (2) mit der Existenz der Spannungsdifferenz $\mathfrak{Z}\mathfrak{R}$ nur vereinigen, indem man das Vorhandensein einer reflektierten Welle annimmt, so daß Gl. (2) einzeln für die hin- und rücklaufende Welle gilt. Ist \mathfrak{A}_1 die Amplitude der auf \mathfrak{R} einfallenden Welle, so besteht zwischen ihr und der Amplitude \mathfrak{A}_2 der reflektierten Welle die Beziehung

$$\mathfrak{A}_2 e^{i\varphi} = \frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{Z}}{\mathfrak{R} + \mathfrak{Z}} \mathfrak{A}_1$$

Der Absolutwert des komplexen Ausdruckes $(\mathfrak{R} - \mathfrak{Z})/(\mathfrak{R} + \mathfrak{Z})$ ergibt die Amplitudenschwächung, φ die Phasenverschiebung. Hier interessiert in erster Linie das Amplitudenverhältnis

1) A. a. O. S. 475.

2) G. Wuckel, Ann. d. Phys. 73. S. 429. 1924.

3) Es ist dies der von Wuckel behandelte Fall.

$$(3) \quad \eta = \frac{\mathfrak{A}_2}{\mathfrak{A}_1} = \left| \frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{Z}}{\mathfrak{R} + \mathfrak{Z}} \right|$$

während die Phasenverschiebung gegeben ist durch

$$(3') \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{\text{imaginärer Teil von } \eta}{\text{reeller Teil von } \eta}$$

Es möge nun das Paralleldrahtsystem auch nach der anderen Seite hin begrenzt sein und zwar so, daß dort totale Reflexion stattfindet, also durch eine sehr gut leitende Brücke. Wie eingangs festgesetzt, soll Resonanz bestehen zwischen der Erreger- und der Eigenwellenlänge des so begrenzten Systems. Den Resonanzfall kann man auffassen als Überlagerung aller Amplituden der unendlich oft hin- und herreflektierten Welle. Würde die Schwächung der Amplitude \mathfrak{A}_1 nur im komplexen Widerstande \mathfrak{R} erfolgen, so könnte man für die Amplitude der stehenden Welle den Ansatz machen

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_1 + \eta \mathfrak{A}_1 + \eta \mathfrak{A}_1 + \eta^2 \mathfrak{A}_1 + \eta^2 \mathfrak{A}_1 + \dots = \frac{2 \mathfrak{A}_1}{1 - \eta}$$

Tatsächlich findet auch eine Schwächung längs der Leitung statt, da \mathfrak{Z} nach Gl. (1) Ohmschen Widerstand enthält, in dessen darf man diesen nicht als völlig gleichmäßig verteilt ansehen, denn außer in den Drähten finden noch Verluste statt durch Energieabgabe an ein Meßinstrument, durch Wirbelströme usw., die man sich teilweise als lokalisiert vorstellen muß; so würde z. B. ein in die leitende Brücke verlegtes Meßinstrument sich in dieser Hinsicht ebenso verhalten wie der gegenüberliegende Widerstand \mathfrak{R} . Da eine strenge Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Widerstände nicht möglich ist, kann man versuchen, der Gesamtdämpfung im System dadurch Rechnung zu tragen, daß man die Amplitude der stehenden Welle setzt

$$\mathfrak{A} = 2 \mathfrak{A}_1 / (1 - \kappa \eta)$$

wobei η nur durch die Verluste in \mathfrak{R} , κ durch die im übrigen System bestimmt sein soll. Vergleicht man die Amplituden zweier stehenden Wellen bei verschiedenen Überbrückungswiderständen \mathfrak{R} , so ist κ streng genommen keine Konstante, kann aber um so mehr als eine solche betrachtet werden, je weniger die beiden Längen der Paralleldrahtleitungen bei Abstimmung auf Resonanz auf dieselbe Erregerwelle voneinander abweichen. Es soll in der Folge angenommen werden, daß

nur solche Widerstände \Re miteinander verglichen werden, daß κ als konstant angesehen werden kann.

Gl. (4) ist die für die Vornahme der Messungen maßgebende Ausgangsgleichung; denn bestimmt man bei konstanter Intensität der Erregerschwingung, d. h. gleichen Werten von \mathfrak{H}_1 das Verhältnis der Intensitäten der stehenden Wellen, wenn der Überbrückungswiderstand \Re geändert wird, so ergibt die Messung

$$(4') \quad \mathfrak{H}/\mathfrak{H}' = (1 - \kappa \eta)/(1 - \kappa' \eta)$$

Es handelt sich also darum, η unter Benutzung von Gl. (3) durch β und \Re auszudrücken, wobei β die Konstanten des Paralleldrahtsystems enthält, \Re in unserem speziellen Falle durch den mit einem leitenden Dielektrium erfüllten Kondensator gebildet wird.

Was β betrifft, so kann man in dem Ausdrucke dafür die Ableitung A , da es sich im Sinne der Kabeltheorie um eine kurze, gut isolierte Freileitung handelt, selbstverständlich $= 0$ setzen. Der dann entstehende Ausdruck für β läßt sich auf folgende Weise weiter vereinfachen. Erstens ist bei hochfrequenten Wechselströmen, wo das magnetische Feld im Inneren der Drähte infolge des Hauteffekts praktisch verschwunden ist, die Induktivität der Längeneinheit $L = 1/c^2 K$; somit wird

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{c^2 K^2} + \frac{R}{i \omega K}}$$

Zweitens ist bei Verwendung von dicken Kupferdrähten für das Paralleldrahtsystem das zweite Glied unter dem Wurzelzeichen immer sehr klein gegen das erste, so daß man mit guter Annäherung schreiben kann

$$\beta = \frac{1}{c K} \left(1 - \frac{i c^2 K R}{2 \omega} \right)$$

Dabei ist die Kapazität der Doppelleitung pro Zentimeter in bekannter Weise gegeben durch $K = 1/\log \text{nat} \frac{a}{\varrho}$, wenn ϱ den Drahtradius, a den Achsenabstand der Paralleldrähte bedeuten.

Der komplexe Überbrückungswiderstand \Re ist, da dem Kondensator C der Ohmsche Widerstand W parallel geschaltet ist, zu berechnen aus

$$1/\Re = 1/W + i \omega C$$

Wir setzen $C = 1,11 \epsilon \mathfrak{C} 10^{-12}$, wo \mathfrak{C} die in Zentimetern gemessene Kapazität des ungefüllten Kondensators bedeutet. Setzt man ferner $W = 1/4 \pi \sigma \mathfrak{C}$, was erlaubt ist, wenn Strom- und Kraftlinien zusammenfallen, und führt statt der Frequenz die Wellenlänge λ ein, so wird

$$\frac{1}{\Re} = 2 \pi \mathfrak{C} \left(2 \sigma + \frac{i c s}{\lambda} \cdot 1,11 \cdot 10^{-12} \right)$$

Substituiert man die erhaltenen Werte von β und \Re in Gl. (3) unter Benützung der folgenden Abkürzungen

$$\alpha = 2 \pi \mathfrak{C} / K \qquad \beta = s / \lambda$$

$$\gamma = 60 \sigma = 2 \sigma / c \cdot 1,11 \cdot 10^{-12} \qquad \delta = c K \lambda R \cdot 1,11 \cdot 10^{-12} / 4 \pi$$

dann wird

$$\eta = \left| \frac{1 - \alpha(\gamma + \beta\delta) - i\alpha(\beta - \gamma\delta)}{1 + \alpha(\gamma + \beta\delta) + i\alpha(\beta - \gamma\delta)} \right| = \left| \frac{1 - \alpha\gamma' - i\alpha\beta'}{1 + \alpha\gamma' + i\alpha\beta'} \right|$$

Praktisch kann man, wenn der reflektierende Widerstand \Re nicht sehr groß oder sehr klein ist, die gestrichenen Größen β' und γ' durch die ungestrichenen β und γ ersetzen, d. h. δ vernachlässigen. Dann ist

$$(5) \qquad \eta^2 = \frac{(1 - \alpha\gamma)^2 + (\alpha\beta)^2}{(1 + \alpha\gamma)^2 + (\alpha\beta)^2}$$

Wenn man diesen Ausdruck $\eta = f(\epsilon)$ in die Gl. (4) bzw. (4') einführt, so ist man in der Lage Dielektrizitätskonstanten verschiedener Lösungen durch Amplitudenvergleichen im Resonanzfalle relativ gegen eine als bekannt angenommene Dielektrizitätskonstante einer Ausgangslösung zu bestimmen. Auf dieses Verfahren wollen wir an späterer Stelle eingehen und hier zunächst die Möglichkeit einer absoluten Messung ohne Zuhilfenahme einer willkürlichen Vergleichslösung diskutieren.

Der am nächsten liegende Weg hierzu ist, eine Amplitudenvergleichen vorzunehmen bei Anwendung eines Endwiderstandes \Re , der durch den Kondensator mit Elektrolytfüllung gebildet ist, gegen einen anderen Endwiderstand \Re' , dessen Größe sich berechnen und auch geeignet variieren läßt. Zwar ist es theoretisch unmöglich, \Re' nur durch einen Ohmschen Widerstand herzustellen, da ein solcher immer Kapazität oder

Induktivität besitzen wird. Immerhin zeigt z. B. Gl. (5), daß ein Kondensator, der mit einer sehr gut leitenden Flüssigkeit gefüllt ist, wo also γ sehr groß gegen β ist, sich im wesentlichen nur als Leiter verhält, somit als Ohmscher Vergleichswiderstand geeignet ist. Andererseits lassen sich auch sehr dünne Drähte aus schlecht leitenden Material sehr nahe als solche ansehen, da die Induktivität eines solchen Drahtes mit abnehmendem Radius langsamer¹⁾ wächst als der Ohmsche Widerstand. Es läßt sich aber die Induktivität L' auch leicht experimentell bestimmen, so daß man den komplexen Widerstand bei Außerachtlassung der sehr kleinen Kapazität ausdrücken kann durch $\mathcal{W} = R' + i\omega L'$, wobei der Gesamtwiderstand \mathcal{W} des Drahtes unter Berücksichtigung der Hautwirkung²⁾ aus dem Gleichstromwerte zu berechnen ist. Man erhält so für den Fall eines dünnen Drahtes in entsprechender Weise wie vorher für den Kondensator einen Ausdruck

$$\eta'^2 = \frac{(R' - 1/c K)^2 + \omega^2 L'^2}{(R' + 1/c K)^2 + \omega^2 L'^2}$$

worin K wie früher die Kapazität der Längeneinheit des Parallelendrahtsystems bedeutet. Für die Dielektrizitätskonstante einer Lösung, die auf dem gleichen Parallelendrahtsystem in einem durch $\alpha = 2\pi \mathcal{C}/K$ definierten Kondensator \mathcal{C} untersucht den gleichen Resonanzausschlag liefert wie der betrachtete Draht $-\eta = \eta'$, erhält man die Beziehung

$$(6) \quad \epsilon = \lambda \sqrt{\frac{2\gamma}{\alpha} \frac{1+\eta'^2}{1-\eta'^2} - \left(\gamma^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right)}$$

Die Forderung, ϵ ohne Zuhilfenahme einer Vergleichslösung zu bestimmen, ist so prinzipiell erfüllt; wegen der praktischen Ausführung sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Nachstehend möge noch ein anderer Weg, ϵ absolut zu messen, besprochen werden, bei welchem die Schwierigkeit, die Größe η zu ermitteln, umgangen wird. Enthält der Kondensator eine vollkommen isolierende Flüssigkeit, so wird die Amplitude der stehenden Welle einen Höchstwert besitzen, welcher mit wachsender Dämpfung abnimmt, wenn man dem

1) Induktivität $\sim \log 1/\rho$, Widerstand $\sim 1/\rho^2$.

2) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 11. S. 1141. 1903.

Dielektrikum in steigendem Maße Leitfähigkeit erteilt. Es sei zunächst angenommen, daß dabei die Dielektrizitätskonstante des Mediums ungeändert bleiben möge. Bei immer weiter gesteigerter Leitfähigkeit wird die Amplitude nach Durchschreitung eines Minimums wieder wachsen, da bei sehr gutem Leitvermögen der Kondensator wie eine vollkommen leitende Überbrückung wirkt, die Dämpfung in ihm daher wieder wegfällt. Dieses Minimum der Amplitude tritt nach Gl. (4) ein, wenn η ein Minimum wird, was nach Gl. (5) geschieht, wenn $\gamma = \sqrt{\beta^2 + 1/\alpha^2}$ wird. Hieraus erhält man

$$(7) \quad \epsilon = \lambda \sqrt{(60 \sigma_{\min})^2 - \frac{1}{\alpha^2}}$$

Bei einigermaßen beträchtlichen Werten des Leitvermögens darf man, wenn man nicht allzu kleine Kondensatoren anwendet, $1/\alpha^2$ gegen $(60 \sigma_{\min})^2$ vernachlässigen, d. h. es wird

$$(7') \quad \epsilon = 60 \lambda \sigma_{\min}$$

Vergleicht man also in unserer Anordnung eine Reihe von Lösungen der nämlichen Dielektrizitätskonstante, aber verschiedenen Leitvermögens, so dämpft diejenige am meisten, bei der die durch Gl. (7) gegebene Beziehung erfüllt ist. Erforderlich ist also nur die genaue Kenntnis des Leitvermögens und der verwendeten Wellenlänge, während die Konstanten der Meßanordnung nur als Korrektionsgrößen in die Rechnung eingehen.

Im allgemeinen wird sich nun die Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration und somit auch mit dem Leitvermögen der Lösungen ändern; in der Regel wird jedenfalls diese Änderung langsam und stetig erfolgen. Wenn ϵ bzw. β selbst eine Funktion des Leitvermögens ist, so muß man in der Minimumsbedingung γ^2 ersetzen durch $\gamma(\gamma + d\beta^2/d\gamma)$. Hierdurch verschiebt sich das Minimum, wenn ϵ mit σ steigt, nach links, wenn es fällt, nach rechts. Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu beurteilen, kann man von dieser Abhängigkeit absehen, d. h. ϵ zunächst als unabhängig von der Leitfähigkeit betrachten. Dann ist die Genauigkeit, mit der ϵ auf diese Weise gefunden wird, lediglich gegeben durch die Schärfe, mit der man das Minimum des Ausschlages einer bestimmten

Leitfähigkeit, nämlich σ_{\min} zuordnen kann. Statt dies rechnerisch zu diskutieren, wollen wir der besseren Übersicht halber die Verhältnisse durch Tabellen und Kurven veranschaulichen, die unter der Annahme konstanter ε -Werte ($\varepsilon = 80$, bzw. $= 50$) berechnet sind. Die zugrunde gelegten Versuchsbedingungen sind den experimentell realisierbaren angepaßt. Um den Einfluß der Versuchsanordnung zum Ausdruck zu bringen, sind die Berechnungen durchgeführt für zwei Werte von $\alpha (= 2\pi \mathcal{E}/K)$, die im Verhältnis 10:1 stehen; hierdurch kann sich ebensoviel der Einfluß der Kondensatorgröße wie der des Abstandes der Paralleldrähte bemerkbar machen.

Es werde die Wellenlänge $\lambda = 100$ cm, die Kapazität der Längeneinheit $K = 0,1$ cm gesetzt. Letzteres wird z. B. erhalten bei einem Paralleldrachtsystem, dessen Drähte bei einem Achsenabstand von 20 mm einen Durchmesser von 3,3 mm besitzen. Bestehen die Drähte aus Kupfer, so ist der Gleichstromwiderstand der Längeneinheit $= 2,02 \cdot 10^{-5}$ Ohm und der Widerstand bei einer Frequenz von $3 \cdot 10^8$ ist $R = 4,39 \cdot 10^{-3}$ Ohm. Bei Benützung dieses Wertes für R errechnet man für ein System, das beiderseitig leitend überbrückt ist, bei Resonanz also eine Länge von $\lambda/2 = 50$ cm besitzt, ein Dekrement $\delta = 0,00153$, der zugehörige \varkappa -Wert würde sich nur um etwa 3 Promille von 1 unterscheiden. Ein derartig kleines Dekrement ist selbst bei sehr viel längeren Wellen in quasistationären Systemen nicht zu erreichen. Da sich über den effektiven Widerstand nichts aussagen läßt, sollen die Berechnungen mitgeteilt werden für $\varkappa = 1$, sowie für $\varkappa = 0,99$, was einem Dekrement von etwa 0,005 entspricht. Obwohl \varkappa , wie bei dessen Einführung hervorgehoben wurde, nur innerhalb beschränkter Bereiche als konstant angesehen werden darf, soll es hier, wo es sich nur um eine Veranschaulichung handelt, über den ganzen Leitfähigkeitsbereich als konstant behandelt werden.

In den nachstehend mitgeteilten Tabellen bzw. den graphischen Darstellungen ist der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit σ und dem Ausschlag Φ eines Hitzdrahtinstrumentes bzw. dem diesem proportionalen Ausdruck $1/(1 - \varkappa \eta)^2$ bei den Dielektrizitätskonstanten 80 und 50 gegeben.

Tabelle 1

 $\alpha = 62,84 \quad \alpha^2 \beta^2 = 2526,5$ für $s = 80$, bzw. $= 987$ für $s = 50$

σ	η $s = 80$	η $s = 50$	$\left(\frac{1}{1-\eta}\right)^2$ $s = 80$	$\left(\frac{1}{1-\eta}\right)^2$ $s = 50$	$\frac{\Phi_{80}}{\Phi_{50}}$	$\left(\frac{1}{1-\kappa\eta}\right)^2$ $s = 80$	$\left(\frac{1}{1-\kappa\eta}\right)^2$ $s = 50$	$\frac{\Phi_{80}}{\Phi_{50}}$
0	1,0000	1,0000	∞	∞	6,54	10000	10000	1,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,9998	0,9992	$1,11 \cdot 10^7$	$1,73 \cdot 10^6$	6,47	9420	8637	1,090
$1 \cdot 10^{-3}$	0,9970	0,9925	$1,14 \cdot 10^5$	$1,78 \cdot 10^4$	6,43	5980	3300	1,81
$3 \cdot 10^{-3}$	0,9915	0,9797	$1,38 \cdot 10^4$	2425	5,72	2950	1120	2,64
$5 \cdot 10^{-3}$	0,9870	0,9728	5920	1302	4,54	1905	716	2,66
$7 \cdot 10^{-3}$	0,9837	0,9690	3760	1042	3,60	1470	608	2,42
$8 \cdot 10^{-3}$	0,9826	0,9687	3300	1022	3,23	1350	596	2,26
$1 \cdot 10^{-2}$	0,9811	0,9692	2800	1055	2,66	1212	610	1,99
1,38	0,9803	0,9718	2577	1258	2,05	1149	696	1,65
$2 \cdot 10^{-2}$	0,9818	0,9777	3020	2010	1,50	1275	972	1,312
$1 \cdot 10^{-1}$	0,9948	0,9947	$3,70 \cdot 10^4$	$3,57 \cdot 10^4$	1,035	4350	4323	1,006
$5 \cdot 10^{-1}$	0,9989	0,9989	$9,08 \cdot 10^5$	$9,08 \cdot 10^5$	1,000	8200	8200	1,000
∞	1,0000	1,0000	∞	∞	1,000	10000	10000	1,000

Tabelle 2

 $\alpha = 6,28 \quad \alpha^2 \beta^2 = 25,27$ für $s = 80$, bzw. $= 9,87$ für $s = 50$

σ	η $s = 80$	η $s = 50$	$\left(\frac{1}{1-\eta}\right)^2$ $s = 80$	$\left(\frac{1}{1-\eta}\right)^2$ $s = 50$	$\frac{\Phi_{80}}{\Phi_{50}}$	$\left(\frac{1}{1-\kappa\eta}\right)^2$ $s = 80$	$\left(\frac{1}{1-\kappa\eta}\right)^2$ $s = 50$	$\frac{\Phi_{80}}{\Phi_{50}}$
0	1,0000	1,0000	∞	∞	5,84	10000	10000	1,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,9971	0,9931	$1,21 \cdot 10^5$	$2,09 \cdot 10^4$	5,82	6065	3522	1,72
$5 \cdot 10^{-4}$	0,9858	0,9662	4940	875	5,65	1723	529	3,26
$1 \cdot 10^{-3}$	0,9718	0,9337	1261	227,5	5,55	697,3	174,5	4,00
$3 \cdot 10^{-3}$	0,9210	0,8233	160	33,9	4,72	128,5	30,9	4,49
$5 \cdot 10^{-3}$	0,8807	0,7652	70,3	18,1	3,87	60,8	17,0	3,58
$7 \cdot 10^{-3}$	0,8520	0,7372	45,7	14,5	3,59	40,9	13,7	2,98
$8 \cdot 10^{-3}$	0,8417	0,7320	33,9	13,9	2,87	36,0	13,2	2,73
$1 \cdot 10^{-2}$	0,8282	0,7333	33,9	14,1	2,41	30,8	13,3	2,32
1,38	0,8207	0,7517	31,1	16,2	1,92	28,5	15,3	1,86
$2 \cdot 10^{-2}$	0,8324	0,7974	35,6	24,4	1,46	32,3	22,6	1,43
$5 \cdot 10^{-2}$	0,9049	0,9010	110,6	102,0	1,08	92,1	85,7	1,072
$1 \cdot 10^{-1}$	0,9492	0,9487	887,5	379,5	1,02	275,1	270	1,018
$5 \cdot 10^{-1}$	0,9895	0,9895	8989	8989	1,00	2394	2394	1,00
∞	1,0000	1,0000	∞	∞	1,00	10000	10000	1,00

Um den Einfluß, den der Faktor κ auf die Ausschlagsverhältnisse besitzt, noch weiter zu veranschaulichen, seien die der Tabelle (2) noch für $\kappa = 0,98$ mitgeteilt

Zusatz zu Tabelle 2

σ	0	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	∞
Φ_{80}	2500	1922	868	442	53,4	26,2	29,5	78	2500
Φ_{80}/Φ_{50}	1,00	1,38	2,44	3,47	3,94	2,23	1,41	1,067	1,013

Trotz der jetzt schon recht beträchtlichen Systemdämpfung, deren Einfluß auf die Ausschlagsgröße sich bei kleinen und großen σ -Werten stark bemerkbar macht, sind in dem mittleren, für die Untersuchungen hauptsächlich in Betracht kommenden Gebiete die Ausschläge für $\varepsilon = 80$ und $\varepsilon = 50$ noch stark verschieden.

Die Lage der Minima ist, wie man aus den Tabellen sieht, von der Kondensatorgröße praktisch unabhängig.

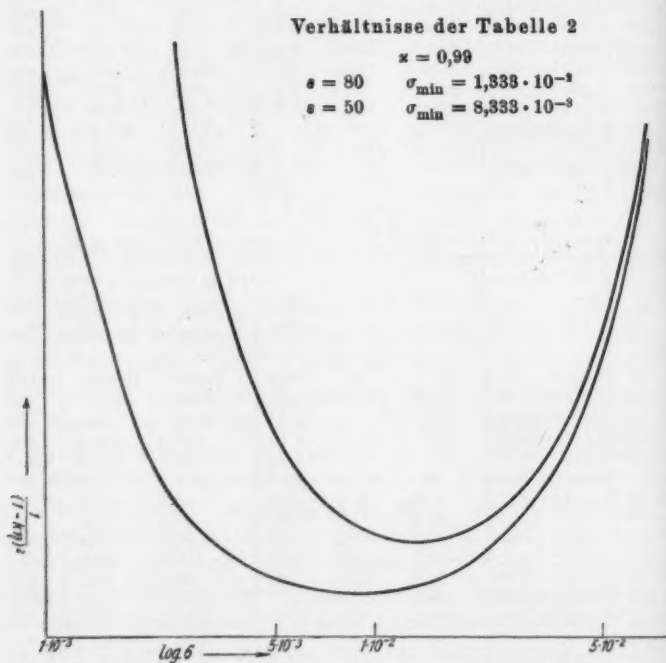


Fig. 1

Die vorstehenden Tabellen und Kurven sind in doppelter Beziehung lehrreich, einmal hinsichtlich der Bestimmungsmöglichkeit des Absolutwertes von ε , dann unter dem Gesichtspunkte, Dielektrizitätskonstanten verschiedener Lösungen durch die Ausschlagsverhältnisse untereinander zu vergleichen.

Was zunächst die Schärfe betrifft, mit der man die Lage des Minimums ermitteln kann, so ist sie zwar bei Verwendung des größeren der beiden Kondensatoren etwas besser, doch ist der Unterschied unbedeutend. Das Minimum ist sehr flach, so daß eine genaue Messung von ε auf diese Weise nicht möglich ist. Ändert man z. B. den Wert von σ_{\min} um 10 Proz., so vergrößert sich der Ausschlag bei $\mathcal{C} = 0,1$ cm, $\kappa = 0,99$ um 0,6, bzw. im günstigsten Falle bei $\mathcal{C} = 1$ cm, $\kappa = 1,0$ um 1 Proz. Man darf erwarten, daß man unter besonders guten Bedingungen die Dielektrizitätskonstante mit einer Genauigkeit von etwa ± 5 Proz. bestimmen kann, was zur Kontrolle der auf andere Weise erhaltenen Resultate wertvoll sein kann. Viel günstigere Verhältnisse liegen vor für die Vergleichung von Dielektrizitätskonstanten. Man ersieht aus der Figur — die Betrachtung der Tabellen läßt dies noch besser erkennen —, daß die Ausschlagskurven für $\varepsilon = 80$ und $\varepsilon = 50$ über ein ausgedehntes Leitfähigkeitsgebiet weit getrennt verlaufen. Die in der Rubrik $\Phi_{\infty}/\Omega_{\infty}$ aufgeführten Ausschlagsverhältnisse zeigen, daß in dem allerdings nicht realisierbaren Falle $\kappa = 1$, d. h. Fehlen äußerer Dämpfung, die Kurven auch bei den kleinsten Leitfähigkeiten weit getrennt bleiben und erst bei verhältnismäßig hohen zusammenlaufen. Bei Vorhandensein äußerer Dämpfung, durch welche die Ausschläge verkleinert werden, am wenigsten in der Umgebung der Minima, laufen sie auch bei kleinen σ -Werten zusammen, doch bleibt immer noch ein großes Gebiet, innerhalb dessen die Unterschiede der ε sich deutlich bemerkbar machen. Dieser Bereich wird, wie die Rechnung zeigt, um so kleiner, je kleiner κ wird; man muß daher für möglichst geringes Dekrement des Paralleldrahtsystems sorgen. In den Grenzfällen $\sigma = 0$ bzw. $= \infty$ ergeben sich gleiche Ausschläge für jeden Wert der Dielektrizitätskonstante und jede Kondensatorgröße, die nur durch die äußere Dämpfung bestimmt sind. Mit zunehmender Dämpfung im Kondensator ($0 < \sigma < \infty$) nehmen die Ausschläge ab, aber in verschiedenem Maße für die beiden Kondensatoren. Zwar bleiben die Ausschläge bei $\mathcal{C} = 1$ cm stets größer als bei $\mathcal{C} = 0,1$ cm, aber die Empfindlichkeit der Anordnung gegen Dielektrizitätskonstantenunterschiede ist größer bei Verwendung des kleinen Kondensators. Im

allgemeinen ist es empfehlenswerter, mit kleinen Werten von ϵ zu arbeiten; solange man oberhalb des aperiodischen Grenz-zustandes bleibt, ist eine untere Grenze für die Kondensatorgröße nur durch die Empfindlichkeit des Meßinstrumentes gegeben.

Bei den durch die Tabellen dargestellten Verhältnissen liegt das Gebiet, innerhalb dessen man zweckmäßig Dielektrizitätskonstanten vergleichen kann, zwischen $\sigma = 1 \cdot 10^{-41}$ und $\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$. In diesem Bereich ruft, wenn man von $\epsilon = 80$ ausgeht, bei $x = 0,99$ eine Änderung von ϵ um 1 Proz. eine entsprechende Ausschlagsänderung hervor

bei $\sigma = 1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
von 1,56	2,53	3,20	2,92	2,23	0,42 %

Um Lösungen höherer Leitfähigkeit als die hier aufgeführten untersuchen zu können, ist die Wellenlänge kürzer zu wählen. Da man, wenn auch weniger genau, etwa bis zum dreifachen Wert von $\sigma_{\min.}$ messen kann, so müßte man bei Verwendung von 30 cm langen Wellen, den kürzesten bisher ungedämpft herstellbaren nach Gl. (6) bis zu einem Leitvermögen $\sigma = 0,1$, d. h. etwa dem einer 5 prozentigen NaCl-Lösung vordringen können, allerdings unter der Annahme, daß ϵ nicht wesentlich abnimmt. Ferner ist dabei außer acht gelassen, daß bei dieser Wellenlänge eine etwaige anomale Absorption des Wassers die Deutung der Beobachtungen stören könnte. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß Störungen durch anomale Absorption oder ungenau bestimmtes Leitvermögen — vgl. den nächsten Absatz — um so weniger sich bemerkbar machen werden, je näher man bei den Vergleichen in der Nachbarschaft des Minimums bleibt. Denn der Umstand, der für die Absolutmessung aus der Minimumslage so ungünstig ist, daß nämlich der Verlauf der Kurve im Minimum so flach ist, erweist sich hier als ein Vorzug, indem die Größe des Ausschlags in viel höherem Maße durch die Dielektrizitätskonstante als durch die Leitfähigkeit der Lösung beeinflusst wird.

Bei der Besprechung der Tabellen möge noch auf eine andere Anwendungsmöglichkeit unseres Meßverfahrens wenigstens hingewiesen werden. Bei sehr hohen Leitfähigkeitsbeträgen (für $\lambda = 100$ cm bei $\sigma = 0,5$) ist kein meßbarer Unterschied

1) Für kleinere Werte ist die Resonanzmethode vorzuziehen.

mehr zu erwarten, wenn die Dielektrizitätskonstante 50 statt 80 ist; die Rechnung zeigt, daß sogar $\epsilon = 1$ nahezu denselben Ausschlag liefern würde. Wenn sich nun beim Vergleich zweier Lösungen, deren Leitvermögen nach der Kohlrauschschen Methode gleich gefunden wäre, nach unserem Verfahren in diesem Bereich Unterschiede in der Ausschlagsgröße ergeben, so würde dies besagen, daß mindestens für eine derselben das Leitvermögen für hochfrequente Ströme sich von dem in üblicher Weise bestimmten unterscheidet.¹⁾ Durch Vergleich mit einem metallischen Leiter (dünnem Draht) ist prinzipiell auch die Möglichkeit gegeben, Absolutmessungen des Leitvermögens mit hochfrequenten Wechselströmen vorzunehmen.

Im folgenden soll noch kurz die Frage diskutiert werden, mit welcher Genauigkeit man aus den Ausschlagsverhältnissen die Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen vergleichen kann. Um zu übersehen, welchen Einfluß die Apparatkonstante α und der äußere Dämpfungsfaktor κ ausüben, mögen zwei besonders vereinfachte Fälle betrachtet werden. Zunächst werde angenommen, daß α groß sei, etwa den Verhältnissen der Tabelle 1 entsprechend. Dann ist η sehr nahe = 1 und man kann bei $\kappa = 1$, d. h. ohne äußere Dämpfung $\frac{1}{1 - \eta} = \frac{1 + \eta}{1 - \eta^2}$ durch $\frac{2}{1 - \eta^2}$ ersetzen. Also ist nach Gl. (5)

$$\Phi \sim \left(\frac{2}{1 - \eta^2} \right)^2 \sim \left(\frac{(1 + \alpha \gamma^2 + \alpha^2 \beta^2)}{2 \alpha \gamma} \right)^2$$

Als erster Fall werde der betrachtet, bei dem die Leitfähigkeit sehr klein sei, $\alpha \gamma$ somit gegen 1 vernachlässigt werden kann. Für zwei in diesem Gebiete verglichene Lösungen gilt, wenn zudem ihre Leitfähigkeiten gleich sind

$$\Phi_1 / \Phi_2 = (1 + \alpha^2 \beta_1^2)^2 / (1 + \alpha^2 \beta_2^2)^2$$

Bei den in Tabelle 1 dargestellten Verhältnissen ist $\alpha^2 \beta^2 = 2527$ bzw. 987, daher

$$\Phi_1 / \Phi_2 = \beta_1^4 / \beta_2^4 = \epsilon_1^4 / \epsilon_2^4$$

Man sieht, daß Unterschiede der Dielektrizitätskonstante sich sehr stark bemerkbar machen müssen, und daß die Apparat-

1) Wir bemerken, daß wir bisher solche Unterschiede nicht gefunden haben.

konstante α nur sehr kleinen Einfluß auf das Resultat ausübt, also nur angenähert bekannt zu sein braucht. Auch wenn man α nicht so groß annimmt, wie hier, bleibt die Empfindlichkeit gegen Dielektrizitätskonstantenunterschiede sehr hoch. Wie Tabelle 2 zeigt, tritt bei zehnmal kleinerem α die 3,76te Potenz an Stelle der vierten.

Im zweiten Falle mögen nicht die Ausschläge zweier gleichleitender Lösungen verglichen werden, sondern die von zwei Lösungen verschiedener Dielektrizitätskonstanten, für welche die Minimumsbeziehung (7') erfüllt sei, somit auch $\gamma = \sqrt{\beta^2 + 1/\alpha^2}$, bzw. angenähert $\gamma = \beta$ sei. Dann wird

$$\Phi_1/\Phi_2 = (\alpha\beta_1 + 1)^2/(\alpha\beta_2 + 1)^2 = \left(\frac{\epsilon_1}{\lambda} + \frac{1}{\alpha}\right)^2 \left/\left(\frac{\epsilon_2}{\lambda} + \frac{1}{\alpha}\right)^2\right. = \epsilon_1^2/\epsilon_2^2$$

Die Unterschiede der Dielektrizitätskonstanten machen sich hier also weniger stark bemerkbar als vorher; auch übt, wie eine genauere Durchrechnung zeigt, α einen größeren Einfluß aus als im vorigen Falle und muß daher sorgfältiger bestimmt werden. Dafür spielt hier das Leitvermögen der Lösungen keine Rolle mehr: bei Ausschlagsvergleichen in den Minimumlagen mißt man *unabhängig* von etwaiger normaler Absorption oder sonstigen Frequenzeinflüssen auf das Leitvermögen.

Um die Einwirkung des Dämpfungsfaktors κ zu übersehen, genügt es, den Ausdruck $\Phi = 1/(1 - \kappa\eta)^2$ zu betrachten. Fehler in der Bestimmung von κ machen sich um so stärker geltend, je mehr sich η dem Werte 1 nähert. Nun ist η am kleinsten in der Minimumlage; dort, wo die Dämpfung im Elektrolytkondensator am größten ist, übt natürlich die im äußeren Kreis zustande kommende den geringsten Einfluß aus. Aus diesem Grunde ist es günstiger, mit kleinen Kondensatoren zu arbeiten, weil bei diesen η entsprechend kleiner ist. Je weiter man sich von der Minimumlage entfernt, je näher η der 1 kommt, um so größeren Einfluß gewinnen die mit der κ -Bestimmung verknüpften Unsicherheiten auf das aus dem Ausschlags- zu berechnende Dielektrizitätskonstantenverhältnis.

Aus dem vorstehenden folgt, daß sich keine allgemein gültige Angabe über die Genauigkeit machen läßt, mit der man Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen vergleichen

kann. Rechts des Minimums wird sie mit steigendem Leitvermögen immer geringer wegen des gleichzeitigen Anwachsens von η und $\alpha\gamma$, links zunächst besser als im Minimum, weil sich hier η und $\alpha\gamma$ entgegenwirken; bei noch kleineren Werten von σ nimmt sie wieder ab, da dort der äußere Dämpfungseinfluß immer stärker stört. Um ein ungefähres Maß zu geben, diene die Angabe, daß im Minimum selbst eine Vergleichung mit einer Genauigkeit von etwa einem halben Prozent vorgenommen werden kann.

Für die praktische Anwendung des Verfahrens ergeben sich aus dem Gesagten folgende Vorschriften. Hat man durch Vorversuche aus der Lage des Minimums den ungefähren Betrag der Dielektrizitätskonstante des zu untersuchenden Lösungsbezirkes gefunden, so ist nach Gl. (7) die Erregerwelle so zu bemessen, daß wenigstens der Hauptteil des Leitfähigkeitsgebietes links des Minimums zu liegen kommt. Natürlich ist es erwünscht, die äußere Dämpfung so klein wie irgend möglich, d. h. κ tunlichst nahe gleich 1 zu halten. Die Größe des verwendeten Untersuchungskondensators wird vorteilhaft klein bemessen, soweit es einmal die Empfindlichkeit des zur Verfügung stehenden Meßinstrumentes zuläßt, und soweit nicht andererseits eine zu weitgehende Verkleinerung eine Vergrößerung der Systemdämpfung durch Anwachsen der Strahlungsverluste bewirkt.

Bestimmung des äußeren Dämpfungsfaktors κ

Da der Einfluß von κ auf die Ausschlagsgröße in den Grenzfällen sehr kleiner und sehr großer Leitfähigkeit am stärksten in Erscheinung tritt, sind auch diese Gebiete zu seiner Bestimmung am geeignetsten. Allerdings machen sich gerade bei kleinen Leitfähigkeiten geringe Unterschiede der Dielektrizitätskonstante verhältnismäßig stark geltend. Nun darf man¹⁾, auch aus unseren Messungen nach einem Resonanzverfahren, annehmen, daß im Gebiet sehr verdünnter Lösungen die Dielektrizitätskonstante von der des Lösungsmittels kaum abweicht und daß der Unterschied der Konzentration proportional ist, wodurch man die Möglichkeit erhält, aus den Ausschlagsverhältnissen, die man bei verschiedenen stark ver-

1) Vgl. z. B. H. Sack, Physik. Ztschr. 27. S. 206. 1926.

konstante α nur sehr kleinen Einfluß auf das Resultat ausübt, also nur angenähert bekannt zu sein braucht. Auch wenn man α nicht so groß annimmt, wie hier, bleibt die Empfindlichkeit gegen Dielektrizitätskonstantenunterschiede sehr hoch. Wie Tabelle 2 zeigt, tritt bei zehnmal kleinerem α die 3,76te Potenz an Stelle der vierten.

Im zweiten Falle mögen nicht die Ausschläge zweier gleichleitender Lösungen verglichen werden, sondern die von zwei Lösungen verschiedener Dielektrizitätskonstanten, für welche die Minimumsbeziehung (7') erfüllt sei, somit auch $\gamma = \sqrt{\beta^2 + 1/\alpha^2}$, bzw. angenähert $\gamma = \beta$ sei. Dann wird

$$\Phi_1/\Phi_2 = (\alpha\beta_1 + 1)^2/(\alpha\beta_2 + 1)^2 = \left(\frac{\epsilon_1}{\lambda} + \frac{1}{\alpha}\right)^2 \left/\left(\frac{\epsilon_2}{\lambda} + \frac{1}{\alpha}\right)^2\right. = \epsilon_1^2/\epsilon_2^2$$

Die Unterschiede der Dielektrizitätskonstanten machen sich hier also weniger stark bemerkbar als vorher; auch übt, wie eine genauere Durchrechnung zeigt, α einen größeren Einfluß aus als im vorigen Falle und muß daher sorgfältiger bestimmt werden. Dafür spielt hier das Leitvermögen der Lösungen keine Rolle mehr: bei Ausschlagsvergleichen in den Minimumlagen mißt man *unabhängig* von etwaiger normaler Absorption oder sonstigen Frequenzeinflüssen auf das Leitvermögen.

Um die Einwirkung des Dämpfungsfaktors κ zu übersehen, genügt es, den Ausdruck $\Phi = 1/(1 - \kappa\eta)^2$ zu betrachten. Fehler in der Bestimmung von κ machen sich um so stärker geltend, je mehr sich η dem Werte 1 nähert. Nun ist η am kleinsten in der Minimumlage; dort, wo die Dämpfung im Elektrolytkondensator am größten ist, übt natürlich die im äußeren Kreis zustande kommende den geringsten Einfluß aus. Aus diesem Grunde ist es günstiger, mit kleinen Kondensatoren zu arbeiten, weil bei diesen η entsprechend kleiner ist. Je weiter man sich von der Minimumlage entfernt, je näher η der 1 kommt, um so größeren Einfluß gewinnen die mit der κ -Bestimmung verknüpften Unsicherheiten auf das aus dem Ausschlags- zu berechnende Dielektrizitätskonstantenverhältnis.

Aus dem vorstehenden folgt, daß sich keine allgemein gültige Angabe über die Genauigkeit machen läßt, mit der man Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen vergleichen

kann. Rechts des Minimums wird sie mit steigendem Leitvermögen immer geringer wegen des gleichzeitigen Anwachsens von η und $\alpha\gamma$, links zunächst besser als im Minimum, weil sich hier η und $\alpha\gamma$ entgegenwirken; bei noch kleineren Werten von σ nimmt sie wieder ab, da dort der äußere Dämpfungseinfluß immer stärker stört. Um ein ungefähres Maß zu geben, diene die Angabe, daß im Minimum selbst eine Vergleichung mit einer Genauigkeit von etwa einem halben Prozent vorgenommen werden kann.

Für die praktische Anwendung des Verfahrens ergeben sich aus dem Gesagten folgende Vorschriften. Hat man durch Vorversuche aus der Lage des Minimums den ungefähren Betrag der Dielektrizitätskonstante des zu untersuchenden Lösungsbezirkes gefunden, so ist nach Gl. (7) die Erregerwelle so zu bemessen, daß wenigstens der Hauptteil des Leitfähigkeitsgebietes links des Minimums zu liegen kommt. Natürlich ist es erwünscht, die äußere Dämpfung so klein wie irgend möglich, d. h. κ tunlichst nahe gleich 1 zu halten. Die Größe des verwendeten Untersuchungskondensators wird vorteilhaft klein bemessen, soweit es einmal die Empfindlichkeit des zur Verfügung stehenden Meßinstrumentes zuläßt, und soweit nicht andererseits eine zu weitgehende Verkleinerung eine Vergrößerung der Systemdämpfung durch Anwachsen der Strahlungsverluste bewirkt.

Bestimmung des äußeren Dämpfungsfaktors κ

Da der Einfluß von κ auf die Ausschlagsgröße in den Grenzfällen sehr kleiner und sehr großer Leitfähigkeit am stärksten in Erscheinung tritt, sind auch diese Gebiete zu seiner Bestimmung am geeignetsten. Allerdings machen sich gerade bei kleinen Leitfähigkeiten geringe Unterschiede der Dielektrizitätskonstante verhältnismäßig stark geltend. Nun darf man¹⁾, auch aus unseren Messungen nach einem Resonanzverfahren, annehmen, daß im Gebiet sehr verdünnter Lösungen die Dielektrizitätskonstante von der des Lösungsmittels kaum abweicht und daß der Unterschied der Konzentration proportional ist, wodurch man die Möglichkeit erhält, aus den Ausschlagsverhältnissen, die man bei verschiedenen stark ver-

1) Vgl. z. B. H. Sack, Physik. Ztschr. 27, S. 206. 1926.

dünnten Lösungen mißt, κ zu bestimmen. Dabei ist große Sorgfalt auf die Leitfähigkeitsmessung zu verwenden, da die Methode gerade hier sehr empfindlich auf Änderungen von σ ist; kleine Schwankungen, die beim Einfüllen in den Kondensator oder durch geringe Temperaturdifferenzen zustande kommen, können das Resultat erheblich beeinflussen.

Ein anderes Verfahren, κ zu bestimmen, ist, ein und dieselbe Lösung in zwei Kondensatoren verschiedener Größe zu untersuchen, worauf man wieder κ aus dem Ausschlagsverhältnis nach Gl. (4) und (5) berechnen kann; auch hierbei ist natürlich die Kenntnis der Dielektrizitätskonstante erforderlich. Arbeitet man dabei in dem Gebiete weit rechts des Minimums, wo die Dielektrizitätskonstante keinen merklichen Einfluß auf die Ausschlagsgröße mehr besitzt, so ist das Verfahren das übliche, mittels dessen man das Eigendekrement eines Schwingungskreises durch Einschalten bekannter Widerstände bestimmt, da in diesem Gebiet der Elektrolytkondensator im wesentlichen als Ohmscher Widerstand wirkt. Das nämliche erhält man durch Vergleichung verschiedener Drahtwiderstände von bekannten Induktivitäten.

Die Unsicherheit, mit denen der so gefundene Wert von κ behaftet ist, macht sich, wie dies der Vergleich der Tab. 1 und 2 zeigt, bei der Vergleichung von Dielektrizitätskonstanten um so weniger geltend, je kleiner der zu den Messungen verwendete Kondensator gewählt ist.

Vergleich der Dekrements- und der Resonanzmethode

Wir hatten eingangs dieser Untersuchung darauf hingewiesen, daß die von uns zuerst zu Messungen herangezogene „Dekrementsmethode“ der bisher meistens verwendeten „Resonanzmethode“ für die Untersuchung gut leitender Substanzen erheblich überlegen ist. Dies soll im nachstehenden durch einen Vergleich mit der zweiten Drudeschen Anordnung dargetan werden. Dadurch erübrigen sich weitere Vergleiche mit Abänderungen dieses Verfahrens, die dasselbe, wie die Anordnung von Walden, Ulich und Werner zwar durch die Benutzung neuerer Hilfsmittel, aber keineswegs in prinzipieller Hinsicht übertreffen.

Der Drudeschen Methode¹⁾ liegt bekanntlich folgende Betrachtung zugrunde. Ein beiderseits durch vollkommen reflektierende Brücken begrenztes Paralleldrahtsystem sei so bemessen, daß bei Resonanz mit der Erregerschwingung gerade eine halbe Wellenlänge darauf zustande kommt. Wird nun eine der Brücken durch den mit der zu untersuchenden Lösung gefüllten Kondensator ersetzt, so muß das System um eine bestimmte Strecke l verlängert werden, damit wieder Resonanz eintritt. Die Größe dieser Verschiebung l , die zwischen $l = 0$ bei großem Kondensator bzw. sehr gutem Leitvermögen und $l = \frac{\lambda}{4}$ bei äußerst kleiner Kapazität und fehlendem Leitvermögen liegt, ist bestimmt durch die Apparatkonstante K , die den Einfluß des Paralleldrahtsystems darstellt, sowie durch die Größe des verwendeten Kondensators \mathcal{C} und durch die Dielektrizitätskonstante ϵ und das Leitvermögen σ der ihn erfüllenden Lösung. Nach Drudes Gl. [16]²⁾ ist

$$(8) \quad \operatorname{tg} \frac{4\pi l}{\lambda} = \frac{2b}{a^2 + b^2 - 1}; \quad 0 < l < \frac{\lambda}{4}$$

Die hierin vorkommenden Größen a und b sind durch das Drudesche Gleichungspaar (13) gegeben und drücken sich mittels der von uns benutzten Bezeichnungen aus durch

$$a = \frac{4\pi c \sigma \mathcal{C} 10^{-9}}{K}; \quad b = \frac{2\pi \epsilon \mathcal{C}}{K\lambda}$$

wobei \mathcal{C} in elektrostatischen Einheiten, σ in (Ohm cm^{-1}) gemessen werden. Bei Drude ist der Ausdruck für a etwas komplizierter, da er noch ein vom Dämpfungsfaktor der Erregerwelle abhängiges Glied enthält, das bei Verwendung ungedämpfter Schwingungen in Wegfall kommt. Von unserem Ansatz aus erhält man die Gl. (8) unmittelbar aus Gl. (3') als

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2\alpha\beta}{(\alpha\beta)^2 + (\alpha\gamma)^2 - 1}$$

bzw. wenn man statt β und γ die Ausdrücke für β' und γ' einführt, in noch etwas strengerer Form, bei der der Einfluß der Widerstandsdämpfung im System auf die Verlängerung mit berücksichtigt ist; praktisch kommt derselbe jedoch nicht in Betracht.

1) A. a. O., S. 468.

2) A. a. O., S. 479.

Es möge nun die gleiche Versuchsanordnung betrachtet werden, wie sie den Tab. 1 bzw. 2 zugrunde gelegt war. Dann wird $a = 3768 \sigma \mathcal{C}$ und $b = 0,628 \varepsilon \mathcal{C}$. Tab. (3) enthält die aus Gl. (8) berechneten Verschiebungen l für verschiedene σ -Werte bei $\mathcal{C} = 1$ bzw. $= 0,1$, wenn $\varepsilon = 80$ bzw. $= 50$ angenommen wird.

Tabelle 3

σ	$\mathcal{C} = 0,1 \text{ cm}$			$\mathcal{C} = 1 \text{ cm}$		
	l_{80}	l_{50}	$l_{80} : l_{50}$	l_{80}	l_{50}	$l_{80} : l_{50}$
$1 \cdot 10^{-4}$	31,27 mm	49,03 mm	1,57	3,17 mm	5,07 mm	1,60
$5 \cdot 10^{-4}$	31,28 "	48,87 "	1,56			
$1 \cdot 10^{-3}$	31,11 "	48,45 "	1,555	3,15 "	5,00 "	1,585
$3 \cdot 10^{-3}$	29,84 "	44,10 "	1,55			
$5 \cdot 10^{-3}$	27,61 "	37,24 "	1,35	2,78 "	3,73 "	1,34
$7 \cdot 10^{-3}$	24,79 "	30,05 "	1,21			
$1 \cdot 10^{-2}$	20,27 "	21,16 "	1,04	2,04 "	2,08 "	1,02

Aus Gl. (8) ergibt sich, daß beim Vergleich von isolierenden Substanzen bei nicht zu kleinem Werte von \mathcal{C} die Verschiebungen l sich umgekehrt verhalten wie die Dielektrizitätskonstanten, was bei einer Kapazität $\mathcal{C} = 1 \text{ cm}$ noch bis zu einem Leitvermögen $\sigma = 1 \cdot 10^{-3}$ sehr nahe gilt. Bei hohen Werten von σ wird in (8) a^2 groß gegen $b^2 - 1$; dann verhalten sich die Verschiebungen direkt wie die Dielektrizitätskonstanten. Indessen kommt diesem Falle keine praktische Bedeutung zu, da dann die Verschiebungen so klein werden, daß ihre genaue Bestimmung unmöglich wird.

Vergleicht man die Verhältnisse $l_{80} : l_{50}$, welche ein Maß für die Empfindlichkeit des Verfahrens geben, mit den Auschlagsverhältnissen $\Phi_{80} : \Phi_{50}$ der Tab. 1 und 2, so ersieht man sofort die prinzipielle Überlegenheit der Dekrementsmethode im Gebiete der gut leitenden Lösungen.

Nun könnte diese prinzipielle Überlegenheit ganz oder teilweise ausgeglichen werden durch eine wesentlich höhere Einstellungsgenauigkeit auf Seite der Resonanzmethode. In dem Bereiche sehr kleiner Leitfähigkeiten ist dies auch der Fall, aber nicht mehr in dem in der Tab. 3 enthaltenen. Denn es wird die Genauigkeit, mit der sich diese an sich schon kleinen Verschiebungsdifferenzen messen lassen, um so geringer, je

größer die Dämpfung des Systems, d. h. für den betrachteten Leitfähigkeitsbezirk, je höher das Leitvermögen wird.

Bei der Diskussion des Dämpfungseinflusses auf die Einstellungsgenauigkeit der Resonanzlage beschränken wir uns auf die Verhältnisse der Tab. 2, die für eine Kondensatorkapazität $\mathcal{C} = 0,1$ berechnet sind; bei größerer Kapazität sind die Dekremente kleiner, aber, wie Tab. 3 zeigt, auch die Verschiebungen l ; eine wesentliche Beeinflussung der Meßgenauigkeit durch Ändern von \mathcal{C} ist nicht möglich.

Für die Brauchbarkeit des Resonanzverfahrens ist maßgebend die Schärfe, mit der der Maximalausschlag festgestellt werden kann; wir wollen dabei unter der Resonanzschärfe die Kleinheit der Verschiebung verstehen, die den Resonanzausschlag um 1 Proz. vermindert, indem wir annehmen, daß wir ihn auf diesen Betrag genau bestimmen können. Diese Festsetzung ist willkürlich, erlaubt aber einen unmittelbaren Vergleich der beiden Methoden.

Diese Resonanzschärfe läßt sich direkt aus Tabellen¹⁾ entnehmen, wie solche für die Auswertung von Resonanzkurven aufgestellt sind. Um die genannte Ausschlagsverminderung zu bewirken, ist eine Verstimmung von $x = \delta/62,5$ Proz. der Eigenwellenlänge des Systems erforderlich, wobei δ sein Dekrement bedeutet. Die den einzelnen Leitfähigkeiten entsprechenden Dekremente erhält man in bekannter Weise²⁾ aus der Definition von η bzw. $\kappa\eta$ als Amplitudenverhältnis gemäß Gl. (3). Auf diese Weise berechnet man für $\sigma = 1 \cdot 10^{-2}$ bei $\varepsilon = 80$ ein Dekrement $\delta = 0,2$ und $\delta = 0,32$ für $\varepsilon = 50$. Um im letzteren Falle eine Ausschlagsverminderung von 1 Proz. zu erhalten, ist bei konstant gehaltenem Dekrement eine Verschiebung von 2,6 mm bei 50 cm Systemlänge nötig, während nach Tab. 3 nur eine Verschiebung von 0,9 mm erfolgt bei einer Dielektrizitätskonstantenänderung von $\varepsilon = 50$ auf $\varepsilon = 80$; d. h. es könnte erst eine Änderung von ε von über 100 Proz. mit Sicherheit erkannt werden. Bei der Dekrementsmethode hingegen wird, wenn man eine Meßgenauigkeit für die Aus-

1) Vgl. s. B. H. Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, Tab. XI oder Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen, Tab. XVIII.

2) $\frac{1}{\eta}$ bzw. $\frac{1}{\kappa\eta} = e^{-\delta}$.

schlagsgröße von 1 Proz. zugrunde legt, nach Tab. 2 das Ausschlagsverhältnis mit einer Genauigkeit von mindestens 2 Proz. erhalten und das Dielektrizitätskonstantenverhältnis wegen der nahezu quadratischen Abhängigkeit des Ausschlages von ϵ in diesem Bezirk, mit mindestens 1 Proz. Mit abnehmendem Leitvermögen bessern sich natürlich die Verhältnisse immer mehr für die Resonanzmethode, jedoch erreicht diese die Genauigkeit der Dekrementsmethode erst bei $\sigma = \text{cc. } 2 \cdot 10^{-4}$, um sie bei noch geringeren schließlich zu übertreffen.

Haben wir bisher die Überlegenheit des Dekrementsverfahrens für die Vergleichung gut leitender Lösungen rein an Hand rechnerischer Ergebnisse dargetan, so können wir noch auf einen weiteren Vorzug, der sich bei Beachtung der Versuchsbedingungen ergibt, hinweisen. Die Anwendung der Resonanzmethode erfordert eine möglichst gute Konstanz der Erregerfrequenz, die bisher für so kurze ungedämpfte Wellen nicht leicht zu erreichen ist. Die Sicherheit der nach unserem Verfahren erhaltenen Ergebnisse hingegen wird durch etwaige Schwankungen viel weniger beeinträchtigt, denn, wie Gl. (4') erkennen läßt, wird das Ausschlagsverhältnis bei Vergleichung zweier Lösungen durch geringe Wellenlängenänderungen kaum merklich beeinflusst.

Zusammenfassend kann man auf Grund der vorstehenden Betrachtungen sagen, daß das von uns erstmalig angegebene Dekrementsverfahren sich speziell zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten verhältnismäßig gut leitender Substanzen eignet und zwar bis zu wesentlich höheren Leitfähigkeiten, als es nach den bisher verwendeten Methoden möglich war. Als obere Leitfähigkeitsgrenze, die aber nur durch technische Schwierigkeiten bedingt ist, kann man den Wert $\sigma = 0,1$ angeben, wobei hervorgehoben werden muß, daß einigermaßen genaue Messungen nur bis zur Hälfte des genannten Wertes ausführbar erscheinen.

In einem demnächst erscheinenden zweiten Teil soll über die praktisch angewendete Versuchsanordnung und die damit erhaltenen Ergebnisse berichtet werden.

Kiel, Physikal. Institut der Universität, im April 1926.

(Eingegangen 11. April 1926.)

**6. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die
Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff“¹⁾;
von Ernst Schneider**

Auf Seite 201 hat sich versehentlich in den Tabellen ein Fehler eingeschlichen (bei dem Ausgleichen). Die richtigen Werte lauten:

Tabelle 3
Draht 1. Luft

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
1	7,70	2,554	2,554
2	25,50	2,781	2,725
3	27,85	2,744	2,748
4	42,85	2,895	2,898
5	25,50	2,721	2,725

$$k_0 = 2,478 \cdot 10^{-4} \pm 0,005 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad.}$$

$$\beta = 0,00391.$$

Tabelle 4
Draht 1. Wasserstoff

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
6	7,15	17,88	17,82
7	28,15	18,86	18,88
8	41,85	19,51	19,49
9	27,48	18,75	18,80

$$k_0 = 17,47 \cdot 10^{-4} \pm 0,04 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad.}$$

$$\beta = 0,00277.$$

Tabelle 5
Draht 2. Luft

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
10	9,00	2,536	2,536
11	38,35	2,775	2,775
12	40,00	2,840	2,840

$$k_0 = 2,448 \cdot 10^{-4} \pm 0,001 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad.}$$

$$\beta = 0,00400.$$

1) E. Schneider, Ann. d. Phys. 79. S. 177. 1926.

Die Zusammenstellung auf Seite 203 muß lauten:

Luft (kohlenstofffrei):		
	Dicker Draht	Dünnere Draht
Weber	$2,379 \cdot 10^{-4}$	—
Schneider . . .	$2,478 \cdot 10^{-4}$	$2,448 \cdot 10^{-4}$
Wasserstoff:		
Weber	$17,44 \cdot 10^{-4}$	—
Schneider . . .	$17,47 \cdot 10^{-4}$	$17,52 \cdot 10^{-4}$

Für den Temperaturkoeffizienten wurde gefunden:

Luft (kohlenstofffrei):		
	Dicker Draht	Dünnere Draht
Weber	0,00385	—
Schneider . . .	0,00391	0,00400
Wasserstoff:		
Weber	0,00280	—
Schneider . . .	0,00277	0,00265

Unter VI. 3 ist hinzuzufügen: Der Einfluß auf Wasserstoff beträgt etwa 3 Prom., liegt also gerade an der Grenze der Meßgenauigkeit.

(Eingegangen 29. April 1926)

